

BULLETIN **DE LA** **SOCIÉTÉ CHIMIQUE** **DE FRANCE**

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,
Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6°).

Rédacteur en Chef du Bulletin

G. CHAMPETIER,
Institut de Chimie
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5°).

COMMISSION D'IMPRESSION :

G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUGLAUX, A. LEPAPE. R. MARQUIS.

ANNEE 1940
CINQUIÈME SÉRIE - TOME VII

SIEGE DE LA SOCIÉTÉ 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (7°)

MASSON ET C^{ie}, DÉPOSITAIRES
LIBRAIRIES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).

Publication mensuelle subventionnée
par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises
à l'aide des fonds alloués par le Parlement.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE FRANCE

LES CAOUTCHOUCS DE SYNTHÈSE

Conférence faite devant la Société Chimique de France,

Par M. L. DENIVELLE

Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Nous réunissons, sous la dénomination commune de « caoutchoucs de synthèse », les composés obtenus par la voie de la synthèse et possédant à la fois les propriétés physiques et les propriétés chimiques les rendant aptes à remplacer le caoutchouc naturel dans la plupart de ses emplois. Il s'agit essentiellement de produits de polymérisation à base d'hydrocarbures divinyliques ou de leurs dérivés, puis de polymères de polysulfures organiques et d'oléfines.

Aucun de ces produits ne constitue du caoutchouc synthétique au sens qu'on attache à ce qualificatif lorsqu'on parle, par exemple, d'indigo synthétique. L'expression caoutchouc synthétique est employée, à défaut d'un terme spécial, par le fait que le mot caoutchouc évoque non seulement l'idée de la matière naturelle en question, mais encore celle de la plus caractéristique de ses propriétés : l'élasticité, que possèdent tous les composés classés sous la dénomination de caoutchoucs de synthèse.

Relations entre structure et élasticité.

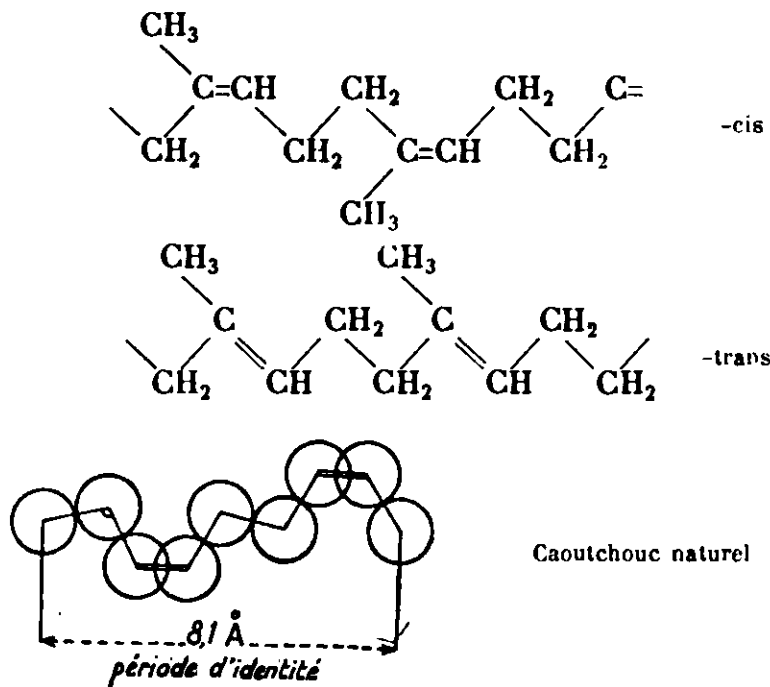
Des travaux récents ont montré d'ailleurs que la structure intime du caoutchouc naturel, qui doit être mise en relation avec cette élasticité, se retrouve dans les divers composés présentant la même propriété, et c'est là, peut-être, une justification de l'appellation « caoutchouc synthétique ».

Le schéma adopté d'une manière générale pour représenter l'hydrocarbure de formule globale $(C_5H_8)_n$, constituant la partie fonda-

mentale du caoutchouc naturel, comporte un enchaînement filiforme de restes pentadiényles (1) :

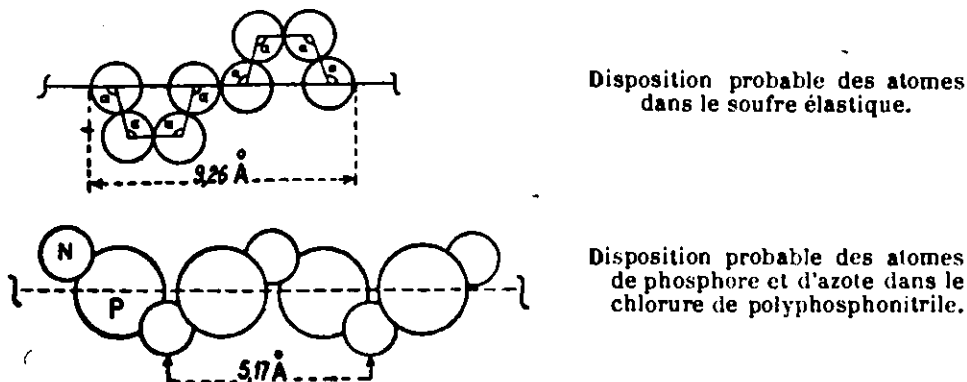


Il rend compte de la réactivité chimique du caoutchouc et il est en accord avec l'interprétation des diagrammes de diffraction de rayons X fournis par le caoutchouc étiré (2) ; la mesure de la période d'identité dans le sens de l'allongement donne une valeur moyenne correspondant très exactement à l'encombrement calculé pour deux restes d'isoprène, unis en configuration *cis* :



Le caoutchouc se présente comme un système polydispersé résultant de l'association des polymères homologues $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, tous identiques quant au mode d'enchaînement des unités (C_5H_8) , mais différents par la valeur de l'indice n .

Les caoutchoucs synthétiques, et des substances présentant des propriétés physiques similaires, comme le soufre plastique et le chlorure de polyphosphonitrile donnent aussi, à l'état étiré, des diagrammes de fibres prouvant la présence de longues molécules filiformes (5) :



Disposition probable des atomes dans le soufre élastique.

Disposition probable des atomes de phosphore et d'azote dans le chlorure de polyphosphonitrile.

La grande élasticité ou extensibilité réversible paraît donc étroitement liée à l'existence de ces enchaînements filiformes; l'explication la plus moderne du phénomène est celle qui se dégage des hypothèses, expériences et calculs de divers auteurs parmi lesquels K. H. Meyer, H. Mark, W. Kuhn (6) : à l'état solide et au repos, les longues chaînes, plus ou moins pliées, s'interpénètrent d'une manière compliquée, d'où l'impossibilité d'obtenir dans ces conditions un diagramme de fibres. Pendant la déformation élastique, la force d'allongement provoque une orientation plus régulière des molécules et par suite moins probable au point de vue thermodynamique; mais la nouvelle constellation possède la même valeur énergétique que la constellation initiale. La force de contraction est la tendance que possèdent les chaînes de passer de cet arrangement peu probable, de faibles possibilités de réalisation, donc de faible entropie, à un arrangement plus probable, avec de nombreuses possibilités de réalisation, donc de grande entropie; il y a en effet une seule méthode pour étirer complètement une chaîne de valences principales alors que plusieurs formes contractées sont possibles. Cette transition vers l'état probable est fonction de l'agitation thermique; lorsqu'un morceau de caoutchouc par exemple est maintenu dans un état constant d'étirage, la tension exercée est proportionnelle à la température absolue, tant qu'il n'y a pas cristallisation.

La connaissance des relations entre structure et élasticité, ouvre un champ très vaste aux recherches sur les produits synthétiques élastiques puisqu'il importe essentiellement de constituer de longues chaînes plus ou moins repliées et non pas tel ou tel assemblage déterminé; il s'agit là d'une condition nécessaire, sans qu'elle soit suffisante toutefois pour créer l'élasticité.

Mais, les recherches sur les caoutchoucs de synthèse, sont bien antérieures à ces travaux, elles ont été dominées par les connaissances anciennes sur la constitution chimique du caoutchouc naturel et les premiers efforts visèrent à créer une matière en tous points identique à ce dernier, donc un caoutchouc synthétique au sens scientifique du terme. Par la suite, divers motifs firent évoluer les recherches qui s'écartèrent de leur premier objectif, tout en restant accrochées à la préparation et à la polymérisation des diènes 1,3 et de leurs dérivés; le domaine ne s'est élargi que depuis quelques années.

HISTORIQUE DES CAOUTCHOUCS SYNTHÉTIQUES DIVINYLIQUES.

L'historique des recherches sur les caoutchoucs de synthèse se rapporte donc essentiellement aux caoutchoucs diéniques ou plus exactement divinyls. Il est commode, pour le tracer rapidement, de distinguer plusieurs périodes et tout d'abord celle des études purement scientifiques faites en vue de préciser la constitution du caoutchouc naturel.

Période des recherches scientifiques.

La distillation destructive du caoutchouc fut examinée par de nombreux chercheurs; elle donne entre autres une faible propor-

tion d'isoprène que Bouchardat (7) réussit le premier à transformer, par chauffage avec de l'acide chlorhydrique concentré, en un solide élastique ayant les principales propriétés du caoutchouc. Tilden (8) entrevit, dès 1884, l'importance pratique que pourrait présenter cette transformation, si l'isoprène était accessible par une autre voie et dans de bonnes conditions. Il réussit peu après à en obtenir de petites quantités par pyrogénéation d'essence de térébenthine et à le polymériser, suivant les indications de Bouchardat ou par exposition prolongée à la lumière, en une matière dont la partie soluble dans le benzène se comporte comme de la gomme Para. Par la suite, il fut reconnu que divers homologues de l'isoprène, composés contenant donc tous un système de deux doubles liaisons conjuguées sont susceptibles de se polymériser en créant une gamme de produits, semblables les uns au caoutchouc, les autres à des résines.

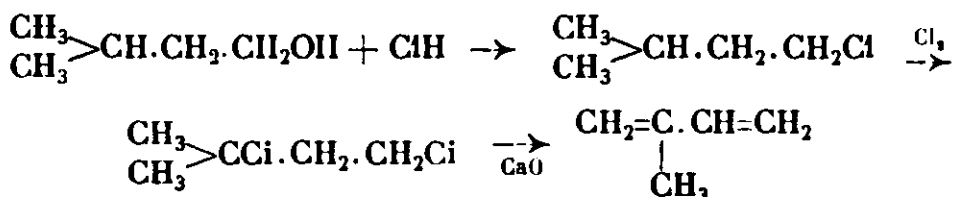
Pendant que se poursuivaient ces travaux des laboratoires scientifiques, la position du caoutchouc naturel dans l'économie mondiale se modifiait considérablement. Par suite surtout du développement de l'industrie électrique et de celle des véhicules à pneumatiques, la consommation passait de 29000 t. en 1890, date de la fondation par Dunlop de la première fabrique de pneus, à 70000 t. en 1910 et les prix de la gomme augmentaient avec la consommation. Le monopole de la production du caoutchouc qui, en 1890, appartenait encore dans sa presque totalité au Brésil et au Vénézuéla, fut partagé au cours des années suivantes avec le Congo belge puis, avec l'Angleterre dont le caoutchouc de plantations apparut pour la première fois sur le marché en 1907. En 1914, la part du Brésil était tombée à 25 0/0 de la production mondiale, son monopole avait fait place au monopole anglais.

Période des premières recherches industrielles.

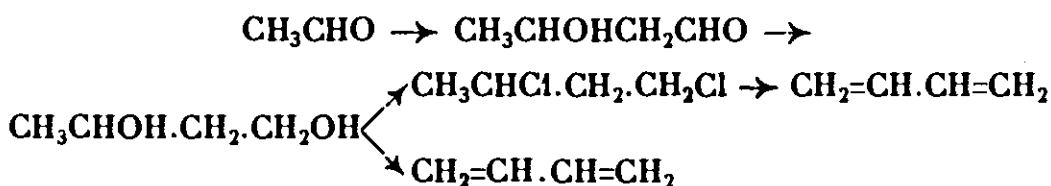
Les prix élevés de la gomme et les bénéfices énormes réalisés par les producteurs allaient inciter les chimistes à rechercher la synthèse industrielle du caoutchouc de manière à disposer d'une matière permettant de régulariser le marché en rendant impossible toute tentative d'accaparement destinée à créer des cours factices.

Nous entrons ainsi dans une deuxième période, celle du début des recherches industrielles : C'est en effet de 1906-1907 que datent les premiers brevets, et le nom qui émerge parmi ceux des chercheurs de cette époque est celui de Fritz Hofmann, qui, avec ses collaborateurs des Etablissements Baeyer, étudia systématiquement la synthèse des diènes susceptibles d'être transformés en produits élastiques. Après deux années d'effort et l'étude d'une cinquantaine de procédés, Hofmann et Coutelle (9) firent breveter une méthode de préparation d'isoprène, à partir du p. crésol; voici les différentes phases de ce procédé qui a conservé le nom de « synthèse allemande » :

L'ensemble des procédés élaborés par ce groupe de chimistes et de bactériologistes auxquels s'étaient joints les Français A. Fernbach et P. Schoen, porte le nom de « synthèse anglaise » (11) ; il comporte principalement une synthèse de l'isoprène et du butadiène à partir, respectivement, d'alcools isoamylique et butylique normal, contenus dans l'huile de fusel préparée, selon Fernbach (12), par fermentation de matière amylacée sous l'influence du bacille butylique de Fitz :



Perkin avait fait étudier aussi la préparation du butadiène à partir de l'acétaldéhyde en passant intermédiairement par l'aldol et le butylène glycol 1,3 (13) :



Jusqu'au début de la guerre de 1914, l'activité des chercheurs de tous pays ne se ralentit pas, on peut en juger d'après le nombre des brevets qui dépasse 500 pour la période 1910-1914. Il faut faire une mention particulière pour les savants russes Ipatiew, Lebedew, Kondakow, Ostromyslenski qui s'attachèrent spécialement à la préparation de l'isoprène à partir de la fraction pentanique des pétroles ou de leurs produits de crackage, et à celle du butadiène par destruction thermique dirigée des oléïnes à chaînes ouvertes et des hydrocarbures saturés cycliques. De plus, Ostromyslenski préconisa la synthèse du butadiène par déshydratation catalytique des produits résultant de la condensation de l'acétaldéhyde et de l'alcool éthylique à température élevée :



Voici, en résumé, comment se présentaient les connaissances en matière de caoutchouc synthétique, au milieu de l'année 1914 :

On avait reconnu que trois diènes, isoprène, butadiène et diméthyl-2.3-butadiène, sont susceptibles de fournir un caoutchouc synthétique commercial, et on possédait pour chacun d'eux des méthodes industrielles de préparation. On savait provoquer ou accélérer leur polymérisation par divers procédés :

Action de la chaleur en présence de catalyseurs variés, peroxydes, ozonides, composés organométalliques, ferments, capables aussi, dans certains cas, d'améliorer les qualités du produit formé.

Action de sodium en phase liquide ou vapeur.

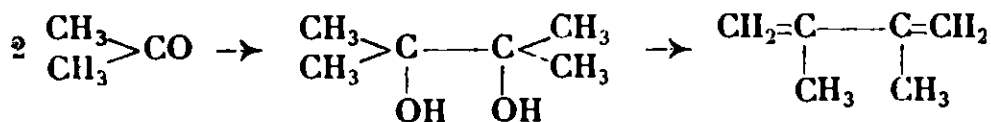
Action de sodium en atmosphère de gaz carbonique suivant les indications du brevet fort important pris en 1912 par A. Holt (14) et la Badische Anilin und Soda Fabrik. On avait réussi aussi à préparer des latex artificiels par polymérisation des diènes en émulsion.

Parmi les divers caoutchoucs obtenus, il apparaissait que celui de butadiène est le produit dont les propriétés physiques se rapprochent le plus de celles du caoutchouc naturel, mais que la fabrication du caoutchouc de diméthyl-2.3-butadiène est plus simple et plus économique. Il était manifeste aussi que, dans l'ensemble, ces produits de synthèse restaient inférieurs au caoutchouc naturel ; en particulier, ils se prêtaient mal à la vulcanisation et s'altéraient rapidement à l'air. Toutefois, la découverte par Hofmann et ses collaborateurs (15), des accélérateurs organiques de vulcanisation et de l'effet antioxygène permettait de remédier à ces inconvénients.

Malgré la grande amélioration qui en est résultée pour les qualités des caoutchoucs synthétiques, aucun d'eux n'avait été mis sur le marché, par suite du prix de revient trop élevé.

Réalisations de la période 1914-1918.

Il fallut la guerre de 1914-1918 et la nécessité pour l'Allemagne de remplacer le caoutchouc naturel dont les stocks ne pouvaient plus être renouvelés, pour faire passer la fabrication du caoutchouc synthétique sur le plan industriel. Une usine fut créée en 1915 à Leverkusen pour la préparation du caoutchouc de diméthyl-butadiène ou « méthylcaoutchouc » ; la production mensuelle atteignait 150 t. en fin 1918. La matière première était l'acétone qu'on transformait en pinacone par réduction au moyen d'amalgame de magnésium ou d'aluminium, la pinacone était déshydratée par distillation en présence de sels acides :



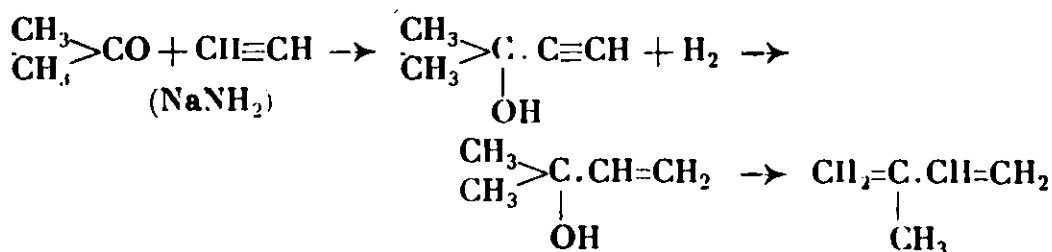
Deux méthodes de polymérisation furent appliquées, l'une consistait simplement à abandonner le diène pendant plusieurs mois à température ordinaire, en présence d'air, dans des récipients en tôle étamée, l'autre comportait un chauffage prolongé aux environs de 70°, dans des autoclaves en fer.

Le produit résultant de la polymérisation à froid est blanc, solide et poreux, c'est le caoutchouc H ou dur (hart) ; celui qui est obtenu à chaud se présente sous la forme d'une masse transparente légèrement jaune, assez semblable d'aspect à du caoutchouc naturel, c'est le caoutchouc, W ou mou (weich). Le caoutchouc H se transforme facilement en ébonite d'une qualité supérieure, au point de vue de la rigidité diélectrique, à celle qui est préparée à partir

du caoutchouc naturel ; on conçoit donc qu'il soit devenu pendant la guerre un succédané important de l'ébonite ; il fut utilisé très tôt pour la fabrication de matériel électrique, de bacs d'accumulateurs pour sous-marins. Quand au caoutchouc W, additionné de plastifiants, de matière lui permettant de conserver son élasticité à basse température, d'antioxygène et, éventuellement, de caoutchouc H, il fut employé pour la fabrication de pneus pleins, mais la durée de vie de ces pneus dépassait rarement quelques centaines de km.

D'après une étude récente de G. L. Whitby (16), le caoutchouc de diméthyl-butadiène obtenu par polymérisation à froid, possède au maximum, lorsqu'il est vulcanisé, une résistance à la traction et une élasticité égales au 1/3 de celles du produit naturel. Pour le polymère formé à chaud et vulcanisé, si son élasticité atteint celle du caoutchouc naturel, sa résistance à la traction n'en est que le 1/10.

La préparation du caoutchouc d'isoprène fut aussi envisagée en Allemagne à la même époque, mais elle ne fut pas industrialisée à cause du prix élevé de l'isoprène qui devait être obtenu par la belle synthèse de K. Meisenburg et H. Schmidt, mise au point par Merling (16) :



Quant au caoutchouc de butadiène, sa fabrication nécessite un appareillage trop compliqué pour avoir pu être montée à cette époque.

Recherches et réalisations d'après-guerre.

A la fin de la guerre, la production allemande de caoutchouc synthétique fut interrompue et, par suite surtout de la baisse du prix de la gomme, les chercheurs de tous pays se désintéressèrent de la question pendant plusieurs années. C'est vers 1926-1927 seulement qu'elle redevint d'actualité ; depuis, l'intérêt qui s'y rapporte n'a cessé de croître. Quelles sont les raisons qui motivèrent ce renouveau d'intérêt pour le caoutchouc de synthèse ?

La consommation mondiale de caoutchouc naturel, à de petites fluctuations près, n'a cessé de progresser ; la production a non seulement pu satisfaire cette consommation, mais encore elle a eu rapidement tendance à la dépasser par suite de l'augmentation de la surface et du rendement des plantations. La part du caoutchouc sauvage dans la production mondiale a rétrogradé de 220/0 en 1920 à 60/0 en 1927. Les Anglais, possesseurs des principales plantations, devenus maîtres du marché, purent établir, dès 1922, une restriction de l'exportation des régions sous leur dépendance, de manière à harmoniser l'offre et la demande et à éviter les grandes baisses

de prix consécutives à une production pléthorique. Cette restriction connue sous le nom de « plan Stevenson » n'eut qu'un effet momentané par suite surtout du développement des plantations hollandaises dont la production passa de 22 0/0 de la production mondiale en 1920 à 38 0/0 en 1927, en dehors du contrôle anglais. Mais, un nouvel accord de restriction intervint en 1934 entre les producteurs anglais et Hollandais.

On conçoit que ces accords devaient provoquer des réactions de la part des pays industriels non producteurs et grands consommateurs comme les Etats-Unis, l'Allemagne, la France, l'U. R. S. S. :

Les Etats-Unis, qui consomment plus de la moitié du caoutchouc utilisé dans le monde, développèrent les procédés de régénération ; ils organisèrent une résistance économique sous forme de pools d'achat, ils tentèrent d'introduire leurs capitaux dans les Sociétés de plantation, ils étudièrent la production de caoutchouc naturel, soit sur le territoire de pays tropicaux sous leur influence économique, soit sur leur territoire propre en sélectionnant des plantes à caoutchouc comme le gayule mexicain, susceptible de s'acclimater en Californie.

La France s'intéressa davantage à ses plantations d'Indochine, ce qui lui permit d'entrer dans la convention anglo-hollandaise de 1934, renouvelée en 1938.

L'U. R. S. S. augmenta la consommation du caoutchouc régénéré, créa une base nationale de matière première en acclimatant dans le Turkestan et l'Azerbeïdjan des plantes à caoutchouc telles que le taou-saghyz ; d'autre part, elle mit à l'étude la fabrication industrielle du caoutchouc synthétique. C'est ainsi que fut institué, en 1927, un concours doté de prix élevés, pour l'invention, en partant de produits soviétiques, d'un procédé pratique de fabrication de caoutchouc, de qualité au moins égale à celle du produit naturel et d'un prix atteignant au maximum le prix mondial moyen des années de 1923 à 1928.

Quant à l'Allemagne, elle reprit l'étude de la fabrication du synthétique au point où la guerre l'avait interrompue, mais avec l'avantage de l'expérience acquise de 1915 à 1918.

A ces raisons économiques d'intérêt pour le caoutchouc synthétique, devait s'ajouter un facteur technique, qui joue un rôle de plus en plus important : c'est le besoin de produits supérieurs au caoutchouc naturel par la constance de leur composition et plus spécialement, par certaines de leurs propriétés ; c'est ce facteur qui, depuis 1925, a dirigé les chimistes américains dans leurs recherches.

Nouvelles recherches industrielles.

Nous arrivons ainsi à la période qui fut celle de la reprise des essais, des mises au point industrielles et de l'introduction dans la consommation du caoutchouc synthétique à base de dérivés vinyliques.

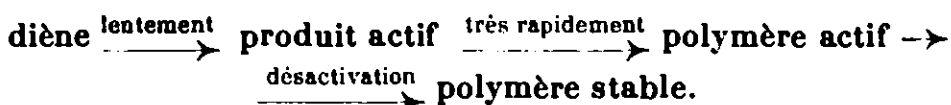
Depuis 1927, au point de vue des diènes, l'intérêt s'est concentré

sur le butadiène et sur un de ses dérivés, le chloro-2-butadiène-1.3 :



Si la période qui précéda la guerre est caractérisée par la recherche de synthèses pratiques de diènes polymérisables, la période nouvelle l'est par l'examen scientifique systématique de la polymérisation, tant au point de vue du mécanisme que des méthodes. Il ne suffit pas en effet de polymériser les diènes, il faut encore que les polymères obtenus possèdent des qualités bien définies : ils doivent être en premier lieu homogènes, plastiques ou facilement plastifiables et transformables en produits élastiques et non plastiques, doués de certaines propriétés.

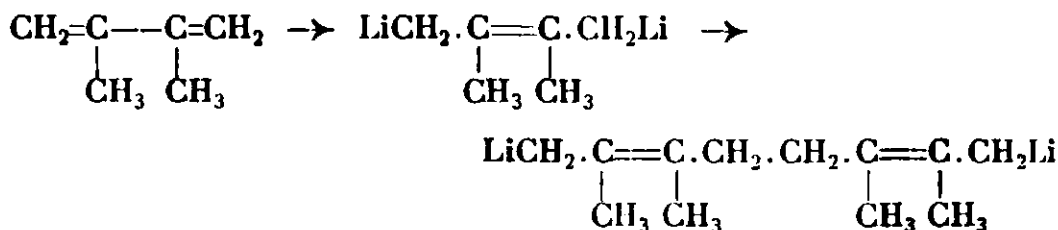
La cinétique de la réaction de polymérisation des diènes est telle qu'une petite molécule croît et se transforme en une molécule géante par accollement successif de molécules de diènes, les unes aux autres. Cette transformation, lorsqu'elle est commencée, est extrêmement rapide, mais elle ne débute jamais instantanément, si bien qu'il faut admettre que la polymérisation elle-même, doit être précédée par une réaction, relativement lente, au cours de laquelle les diènes sont activés. Ce processus peut être schématisé de la manière suivante :



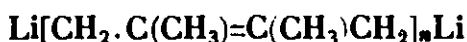
Quand à la nature du produit actif primaire, elle dépend du mode de polymérisation et on est généralement réduit à des hypothèses. Dans certains cas, on peut admettre qu'il s'agit d'une espèce de radical résultant d'un déplacement de double liaison du diène, sous l'influence d'un apport d'énergie dû à des catalyseurs :



Mais, en fait, la nature exacte de ce terme primaire actif n'a été établie que dans le cas de la polymérisation en présence de métaux alcalins. K. Ziegler (18), en modérant l'allure générale de la réaction, a pu en effet saisir des termes intermédiaires ; il a montré que, dans le cas du diméthyl-2.3-butadiène en présence de lithium, le produit actif primaire résulte de l'addition du métal au diène et que ce composé organométallique s'unit à son tour, rapidement, à une autre molécule de diène :



la chaîne continue à croître et le polymère final pourrait être représenté par le schéma simple :



si des réactions parasites ne venaient greffer d'autres termes sur cette chaîne principale.

Ziegler a prouvé que le processus est le même dans le cas du butadiène en présence d'une quantité suffisante de sodium (19). On entrevoit donc, dès lors, la possibilité de diriger et de limiter cette polymérisation en mélangeant aux diènes des proportions variables de composés susceptibles de réagir avec les terminaisons métalliques des polymères, en créant des termes non métalliques incapables de croître.

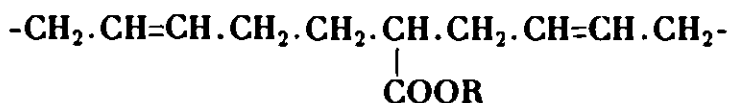
D'autres auteurs ont déterminé l'influence de la température et de la pression sur la vitesse de polymérisation et sur la nature des polymères formés : Il apparaît que, pour chaque diène, il existe une température limite à partir de laquelle la formation de dimères cycliques résineux, prime celle des polymères en chaîne, élastiques. Quant à l'augmentation de pression, elle favorise la polymérisation, étant donné que celle-ci s'effectue avec une diminution de volume considérable ; c'est ainsi que dans le cas de l'isoprène (20) les constantes de vitesse sont dans le rapport de 1 à 30 pour des pressions de 6000 et 18000 atm.

L'influence des substituants dans les diènes a été examinée, en particulier par Whitby et Gallay (21) ; ces auteurs ont montré récemment que le degré de polymérisation dépend du nombre d'atomes d'hydrogène fixés aux carbones terminaux du système conjugué et que la formation de caoutchouc nécessite la présence d'au moins trois de ces atomes d'hydrogène :



Par ailleurs, il est bien établi que les diènes dont la polymérisation est lente, conduisent à des produits mous et peu élastiques (22).

On a étudié aussi le mécanisme de la polymérisation en émulsion ; on a constaté que ce mode de polymérisation favorise l'apparition de produits de cyclisation de faible poids moléculaire et que ce phénomène est empêché par la création d'interpolymères ou polymères mixtes. C'est le cas lorsqu'on emploie, au lieu d'un seul diène, un mélange de diènes ; le résultat subsiste en remplaçant ces diènes additionnels par des hydrocarbures mono-oléfiniques ou même par n'importe quels composés non saturés, esters, cétones, nitriles qui, polymérisés séparément, fournissent uniquement des résines thermoplastiques. Ainsi, en polymérisant le butadiène en émulsion en présence d'un ester acrylique, celui-ci s'intercale entre les molécules de butadiène en créant des composés dont la structure répond à un enchaînement de la forme :



C'est la connaissance de ces divers résultats de l'étude du mécanisme de la polymérisation, qui a permis de modifier avantageusement les méthodes anciennement connues et d'aboutir aux procédés industriels appliqués actuellement.

L'autopolymérisation n'est utilisée que pour le chloroprène.

La polymérisation du butadiène, en milieu homogène, par simple action de la chaleur a été abandonnée. On a perfectionné le procédé au sodium en régularisant la réaction par dilution du butadiène au moyen de solvants inertes, ces diluants maintiennent le polymère à l'état gonflé et empêchent toute élévation locale de température pouvant provoquer une association en grosses molécules non plastiques ; de plus, on arrive à diminuer le temps d'incubation en opérant en présence de divers catalyseurs organiques, spécialement de diazoaminobenzène.

L'application industrielle des hautes pressions, qui présente de grosses difficultés dès qu'on dépasse 1000 atm., n'a pas été résolue. Par contre, la polymérisation en émulsion a pris une grande importance aussi bien pour le chloroprène que pour le butadiène, en partie par suite du développement des méthodes d'utilisation directe du latex. Ses principaux avantages résident dans la rapidité de la transformation et dans la possibilité de dissiper parfaitement la chaleur dégagée par la réaction ; de plus, les catalyseurs sont d'un emploi commode et le rendement est bon. Par ailleurs, la création des interpolymères représente un progrès, non seulement par le fait qu'elle réduit la formation des produits cyclisés résineux mais aussi parce que le composant étranger, dont la proportion atteint quelquefois 40 0/0 et plus, peut changer totalement les propriétés du polymère final, notamment au point de vue de la solubilité et de l'aptitude au gonflement.

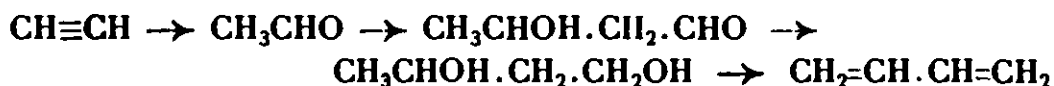
L'émulsion des diènes s'effectue en présence d'agents émulsionnants et de stabilisants. On utilise comme agents émulsionnants, des produits couramment employés pour le même but dans l'industrie textile, sels alcalins des acides oléique, stéarique alcoyl-naphtalènesulfoniques, naphéniques, lignosulfoniques. On peut employer comme colloïdes protecteurs, de la gomme arabique, de la gélatine, de l'albumine, de la dextrine. Il se forme ainsi, après agitation, des émulsions laiteuses de diène qu'on polymérise par légère élévation de température et à l'aide de catalyseurs parmi lesquels les plus efficaces sont les oxydants. Les latex artificiels qui en résultent, ont, à concentration égale, des viscosités un peu supérieures à celles des latex naturels ; le diamètre des particules en suspension ne dépasse guère, en moyenne, le 1/4 de celui des particules des latex naturels. Ils possèdent donc un excellent pouvoir de pénétration ; ils sont très maniables, faciles à coaguler, à diluer ou à concentrer.

Ayant passé en revue des travaux de recherches et procédés industriels, nous pouvons examiner les solutions pratiques adoptées

dans les trois pays, Allemagne, Etats-Unis, Russie, où existent depuis plusieurs années, une industrie du caoutchouc de synthèse divinylque.

Allemagne : C'est au salon de l'automobile de Berlin en février 1936 que furent présentés les premiers pneus en caoutchouc synthétique, nommé « buna » par abréviation de « Butadiennatrium ». Tout d'abord réservées aux administrations civiles et militaires, différentes marques de bunas furent par la suite mises à la disposition de l'industrie privée qui doit en incorporer obligatoirement des pourcentages minima fixés, dans tous les mélanges. Concurrément, une taxe douanière spéciale fut appliquée au caoutchouc naturel, pour couvrir une partie des énormes dépenses occasionnées par la création des nouvelles installations.

Autant qu'on peut en juger par les analyses et par les communications, le seul diène employé est le butadiène. Celui-ci est fabriqué exclusivement par déshydratation catalytique de butylène-glycol-1,3, préparé à partir de l'acétylène (22) :



le butadiène obtenu présente un haut degré de pureté.

Sa polymérisation, en présence de sodium, conduit aux produits vendus en Allemagne sous les noms commerciaux de « Buna 85 » et « Buna 115 » ; ils sont relativement peu importants et utilisés exclusivement en mélange avec le caoutchouc naturel.

La polymérisation en émulsion, appliquée aux mélanges de butadiène et de styrène, a donné naissance au « Buna S », fabriqué sur une grande échelle.

De même, le « Buna N », appelé aujourd'hui « Perbunan », est un ioterpolymère de butadiène et de nitrile acrylique ; il est couramment vendu à l'étranger, ainsi que le latex correspondant ou « Perbunan SP ». Quant à la marque « Perbunan extra », elle correspond au produit qui renferme le plus fort pourcentage de nitrile acrylique.

Les bunas 85 et 115 sont plastiques et leur mastication est assez aisée, alors que les buna N et S doivent être travaillés longtemps et en présence de plastifiants. La vulcanisation ne peut s'effectuer que sur des mélanges contenant une forte proportion de noir de carbone. Ces divers bunas résistent mieux à la chaleur que le caoutchouc naturel ; ils sont peu ou pas solubles dans les solvants courants. Certaines marques, le perbunan et le perbunan extra, résistent bien au gonflement dans l'huile. On n'a pas de données certaines sur les stabilités comparatives au vieillissement du caoutchouc naturel et des bunas, toutefois on sait que ces derniers se prêtent mieux que le caoutchouc naturel à l'incorporation de quantités importantes d'agents protecteurs.

Actuellement la production des bunas couvre plus du 1/3 de la consommation allemande de caoutchouc.

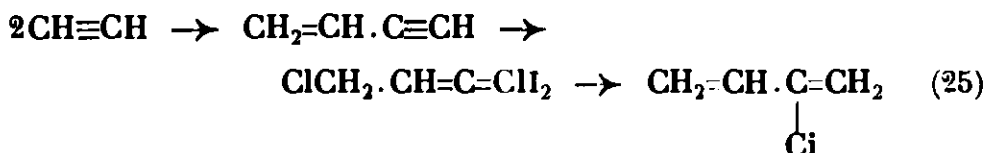
Etats-Unis : En fin 1931, les Etablissements Du Pont de Nemours annoncèrent qu'ils étaient arrivés à préparer, par polymérisation du

chloro-2-butadiène-1,3 ou chloroprène, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, un produit



ressemblant au caoutchouc naturel, mais supérieur à ce dernier à certains points de vue. Ce polychloroprène fut lancé sur le marché sous le nom de « Duprène », changé plus tard en « Néoprène ». Il s'agit d'une découverte sensationnelle dans le domaine du caoutchouc de synthèse, à la fois par la nature du diène de base et pour les propriétés chimiques et physiques remarquables du polymère qui en résulte.

Cette découverte, due à W. H. Carothers, I. Williams, A. M. Collins et J. E. Kirby (23) fut rendue possible par l'observation de Nieuwland (24) que l'acétylène se polymérise au contact d'une solution concentrée de chlorure cuivreux dans le chlorure d'ammonium ou dans des sels d'amines. Lorsque le contact est prolongé, il apparaît le trimère $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou divinylacétylène, mais, dans des conditions appropriées, on peut obtenir le dimère ou monovinylacétylène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ avec de bons rendements. C'est ce dernier composé qui, en présence d'acide chlorhydrique concentré, en milieu de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium, additionne une molécule d'acide chlorhydrique, pour donner finalement le chloroprène :



Le chloroprène se polymérise 700 fois plus vite que l'isoprène. Abandonné à température ordinaire et à l'abri de la lumière, il se transforme en un sirop épais, puis en une masse transparente, élastique non plastique, ressemblant au caoutchouc vulcanisé; cette masse, désignée sous le nom de μ -polychloroprène, est difficile à travailler. Ira Williams (26) a montré qu'en arrêtant la polymérisation au moment où 20 à 25 0/0 du chloroprène sont polymérisés, le polymère isolé, après élimination du chloroprène en excès, est plastique et analogue au caoutchouc ordinaire non traité, c'est l' α -polychloroprène, facile à travailler. Si on diminue la concentration du polymère en diluant suffisamment avec des solvants inertes tels que benzène ou tétrachlorure de carbone, on peut obtenir l' α -polychloroprène, même en dépassant largement les 20 à 25 0/0 de taux de polymérisation.

La transformation du produit plastique en produit élastique, c'est-à-dire de la forme α en forme μ , s'effectue par simple chauffage. Il s'agit là d'une opération dont les résultats sont identiques à ceux de la vulcanisation, mais avec la particularité de s'effectuer sans l'emploi de soufre. Elle se produit d'ailleurs, déjà à température ordinaire, aussi le néoprène commercial plastique est-il vendu stabilisé par des amines secondaires, telles que la phényl β -naphtylamine, qui exerce une action spécifique.

Pratiquement, cette sorte de vulcanisation a lieu par chauffage à

100-160°, elle est facilitée par addition au polymère α , de sels de zinc, de chlorure ferrique ou d'amines aromatiques primaires.

La polymérisation du chloroprène en présence d'inhibiteurs tels que l'iode et le disulfure de tétraméthylthiurame donne naissance à des produits genre balata, constitués vraisemblablement par un mélange de polymères où le type thermoplastique, non vulcanisable, domine.

La polymérisation en émulsion est intéressante, étant donné que sa vitesse est 20 fois plus grande qu'en milieu homogène ; elle dure de 2 à 8 heures à température ordinaire. Le latex obtenu est liquide jusqu'à une concentration de 55 0/0.

Le néoprène ressemble au caoutchouc naturel par l'apparence, l'élasticité, la résilience, la résistance à la traction, la tenue à l'abrasion, mais il lui est supérieur quant à la résistance à la chaleur, à l'action prolongée de la lumière, de l'ozone, des huiles, graisses, essences ; il est beaucoup moins combustible, il possède une plus faible perméabilité à divers gaz et une stabilité plus grande vis-à-vis de nombreux agents chimiques corrodants.

La fabrication du néoprène se fait actuellement au rythme de 150 t. par mois. Cette industrie n'est protégée par aucune taxe douanière sur le caoutchouc naturel, elle n'est aidée par aucune subvention d'état. Le néoprène se vend, malgré son prix élevé de 65 cents, soit 25 fr. par livre, uniquement parce que son emploi s'impose pour certains usages.

Russie : Les 3 premières usines de caoutchouc synthétique ont été mises en route en 1933 ; par la suite, d'autres usines furent créées en 1935 et en 1937. Les diènes employés sont le butadiène et le chloroprène.

Le butadiène est à la base des caoutchoucs « SKA » et « SKB ». Le produit dénommé « SKA » résulte de la polymérisation de butadiène provenant du cracking d'hydrocarbures. La préparation par cette voie a été étudiée à la station d'essais de Moscou, non seulement dans le cas de fractions légères de distillation des pétroles, mais aussi pour les huiles lourdes qui sont traitées entre 700 et 800°, sous pression réduite et en présence de catalyseurs.

Toutefois la séparation du butadiène est compliquée vu l'abondance et la variété des produits qui l'accompagnent ; les substances volatiles sont fractionnées sous pression et le butadiène est obtenu pur à partir de ses combinaisons d'addition avec l'anhydride sulfureux ou avec les sels de certains métaux.

Le caoutchouc « SKB » résulte de la polymérisation du butadiène fabriqué à partir d'alcool éthylique de fermentation, par la méthode de Lebedew (27) ; c'est actuellement le synthétique le plus important en Russie.

Cette méthode consiste à faire passer l'alcool à des températures comprises entre 400 et 500°, sur un catalyseur mixte provoquant à la fois une déshydratation et une déshydrogénation ; les réactions qui interviennent sont nombreuses et il sort des fours à catalyse un mélange complexe renfermant au plus 75 à 80 0/0 de butadiène et 20 à 15 0/0 de pseudobutylène $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$, à côté d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'une grande variété d'hydrocarbures,

alcools, esters, aldéhydes et cétones. La séparation du butadiène à l'état pur comporte des condensations, extractions, lavages, distillations, dont la bonne exécution est de la plus grande importance car des traces de certaines impuretés, cétones, aldéhydes, par exemple, suffisent pour retarder ou même pour empêcher complètement la polymérisation. Par contre, la présence de pseudobutylène qui, d'ailleurs, peut être séparé, n'est pas gênante ; cependant, pour améliorer le rendement, on a mis au point plusieurs méthodes permettant de le transformer en butadiène, soit directement par déshydrogénation à 700-800° au moyen d'oxydes peu réductibles :



soit en passant intermédiairement par le dichloro-2,3-butane :



La polymérisation du butadiène se fait en présence de sodium, de catalyseurs organiques et de diluants.

La méthode de Lebedew permet d'obtenir actuellement 350 kg. de caoutchouc SKB par tonne d'alcool mise en œuvre. Ce caoutchouc de butadiène n'est pas utilisé exclusivement en mélange avec le caoutchouc naturel, comme c'est le cas en Allemagne pour les bunas 85 et 115 ; il sert directement à la fabrication de divers objets, tels que des pneus et des chaussures.

Les usines russes produisent aussi des interpolymères. entre autres, celui de butadiène et d'isobutylène. En outre, depuis 1935, elles fabriquent, sous le nom de « sovprène », un caoutchouc de chloroprène, préparé suivant les grandes lignes de la méthode américaine.

On ne peut se faire une idée exacte de la valeur de ces caoutchoucs puisqu'ils ne sortent pas de Russie et qu'il est impossible de se procurer des échantillons. Il semble, d'après les données officielles, que leurs caractéristiques sont moins satisfaisantes que celles des marques allemandes correspondantes. Toutefois, d'année en année, la valeur des produits, de même que le volume de la production sont en progrès.

Voilà, résumées, les réalisations industrielles en matière de caoutchouc de synthèse, dérivant des composés divinyliques. Mais, si on fait le point de la situation en ce début de 1939, on constate que l'intérêt pour le caoutchouc synthétique continue à s'étendre et que dans de nombreux pays on s'occupe, non seulement de son utilisation, mais encore de sa production malgré le prix de revient élevé des produits fabriqués jusqu'à présent, aussi bien aux États-Unis, qu'en Allemagne et en Russie. Cela s'explique par les considérations suivantes :

Il y a tout d'abord les états vivant en économie fermée qui tendent à supprimer leurs achats de caoutchouc naturel pour éviter des sorties de devises ; c'est ce qui se passe déjà en Allemagne et en Russie ; le Japon et l'Italie ont fait dans le même but, au cours des deux dernières années, un effort financier important pour créer

l'industrie du synthétique et pour la protéger ; les prix de revient n'entrent plus en ligne de compte, les nécessités de l'autarchie prennent toute autre considération.

Puis, d'autres pays, parmi lesquels, même des producteurs comme l'Angleterre et la France, sont obligés de disposer de procédés et d'installations leur permettant de mettre rapidement en marche une fabrication de synthétique, à partir de matières nationales, en prévision d'une guerre qui rendrait difficile ou même momentanément impossible, leur ravitaillement en caoutchouc naturel.

Enfin, partout, l'industrie réclame des produits ayant les propriétés générales du caoutchouc naturel, avec une résistance accrue vis à-vis de telle ou telle intervention.

Peut-on dégager une tendance dans les recherches et les moyens proposés actuellement ou déjà mis en œuvre pour satisfaire cet intérêt général témoigné au caoutchouc synthétique ?

Dans le domaine des caoutchoucs divinyliques, on continue à s'occuper exclusivement des dérivés du chloroprène et du butadiène. C'est ainsi que les Imperial Chemical Industries ont acheté les licences de fabrication du néoprène pour l'Angleterre où on fabrique ce produit depuis quelques mois et que l'attention a été attirée, dans de nombreux pays par la synthèse du butadiène, à partir de l'alcool éthylique, malgré toutes les difficultés que comporte l'obtention d'un produit pur ; c'est le cas par exemple pour la Pologne, où un premier caoutchouc de butadiène a été mis sur le marché en décembre dernier sous le nom de « kher ».

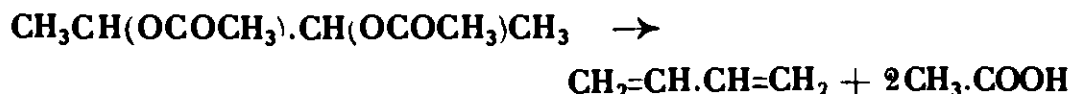
Par ailleurs, on semble fonder de grands espoirs sur de nouveaux procédés de cracking déshydrogénant permettant d'améliorer considérablement le rendement en butadiène à partir des hydrocarbures. On poursuit aussi l'étude de l'hydrogénation sélective du monovinylacétyle :



Cherchant dans une autre voie, j'ai eu recours au butylène glycol-2,3 $\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}_3$, composé qui prend naissance dans certaines fermentations de jus sucrés et qui est commercial depuis quelques années. Contrairement au butylène-glycol-1,3, qui est à la base du procédé industriel allemand de fabrication des bunas, le butylène-glycol-2,3 ne conduit pas au butadiène par simple déshydratation, il donne de la méthyléthylcétone :



j'ai pu tourner la difficulté en passant par l'intermédiaire d'esters de ce glycol qui sont décomposés par voie catalytique, c'est ainsi que le diacétate conduit facilement au butadiène :



au cours de ces essais, le procédé a été breveté par les I. C. I. (29). J'ai pu, plus récemment, mettre au point une autre méthode simple de préparation du butadiène par une voie un peu différente mais toujours à partir de dérivés du même glycol.

POLYSULFURES ORGANIQUES ET OLÉFINES POLYMÉRISÉES.

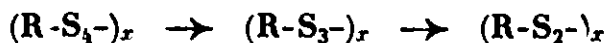
Dans la recherche et la fabrication de caoutchoucs présentant des résistances spéciales à certaines interventions on a de plus en plus recours, en dehors de la série divinylque, à des composés que j'ai nommés au début de cet exposé et dont l'intérêt n'est apparu qu'assez récemment : il s'agit de polymères de certains polysulfures organiques et d'oléfines hautement polymérisées.

Les polymères de polysulfures résultent de l'action de solutions aqueuses de polysulfures alcalins ou alcalino-terreux, à une température voisine de 100°, sur des dihalogénures organiques (30). C'est ainsi qu'en partant du dichlorure d'éthylène $C_2H_4Cl_2$, on isole une masse jaune de formule globale $(.C_2H_4.S_4)_x$, donc un tétrasulfure, constitué par une longue chaîne d'unités $.CH_2.CH_2.S.S.$ avec des

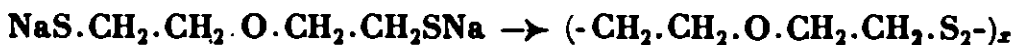


groupes $.SH$ terminaux (31). Comme le lavage de ces masses est difficile, il y a avantage à effectuer la condensation en présence d'agents émulsionnants et de colloïdes protecteurs, de manière à ce que le dihalogénure soit finement divisé avant d'entrer en réaction ; on obtient ainsi une espèce de latex coagulable.

On s'est rendu compte qu'on peut éliminer facilement une partie du soufre lié au polymère, par action de sulfure de sodium, de soude caustique ou de sulfite (32) :



et qu'on obtient des tri- et des disulfures dont les propriétés mécaniques sont très supérieures à celles des tétrasulfures. Ces di- et trisulfures ne se forment pas directement par action, respectivement de di- ou de trisulfures alcalins, sur les dihalogénures, on peut, par contre, les obtenir suivant la méthode de Patrick (33) par oxydation des dimercaptides :



Ces polymères sont fabriqués dès maintenant dans divers pays sous les noms, d'éthanite en Belgique, de thionite au Japon, de thiocols aux Etats-Unis, de vulcaplas en Angleterre, de perdurènes et thioplastes en Allemagne. Le perdurène G, par exemple, est formé à partir de l'éther éthylique- β . β -dichloré $ClCH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2Cl$ et le perdurène H à partir du diéthylformal- β . β -dichloré :



le perdurène SP est la suspension aqueuse du perdurène H et le perdurène L est une combinaison spéciale de perbunan et de perdurène.

Tous ces polysulfures polymérisés, additionnés de charges et d'accélérateurs, perdent leur plasticité par simple chauffage à des températures comprises entre 130 et 150° ; ils subissent une espèce de vulcanisation et deviennent élastiques (34). Dans cet état, ils possèdent une résistance remarquable vis-à-vis des essences, des huiles et matières grasses, du vieillissement, ils sont peu combustibles, mais ils sont sensibles au froid et à la chaleur et leur odeur pénétrante, difficile à masquer, rend quelquefois leur emploi impossible.

Quant aux oléfines polymérisables, la seule qui ait conduit jusqu'ici à un produit commercial est l'isobutylène $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH}_2$.

Ses polymères sont nommés « Oppanols » en Allemagne et « Vistanex » aux Etats-Unis. Il s'agit de masses incolores, de poids moléculaires compris, entre 15000 et 200000 ; les hauts polymères de poids moléculaire supérieur à 100000, comme les oppanols B 100 et B 200, se comportent comme le caoutchouc, sans nécessiter de vulcanisation. Ils sont intéressants par suite de leur caractère paraffinique qui leur confère une stabilité extraordinaire vis-à-vis des réactifs chimiques agressifs, tels qu'acides et alcalis concentrés. De plus, ils conservent leur élasticité jusqu'à - 40° ; ils ne vieillissent pas, ils sont insipides et inodores.

En résumé, de nombreux composés, groupés sous la dénomination de caoutchoucs de synthèse, possèdent des propriétés les rendant aptes à remplacer le caoutchouc naturel ; toutefois, en période de stabilité générale, leur emploi reste limité par suite du fait que l'un des facteurs dominants du marché libre, le prix de revient, est fortement en faveur du caoutchouc naturel.

On peut compter cependant, sur un accroissement de la consommation des caoutchoucs de synthèse par suite du développement ininterrompu de l'industrie et de l'ouverture continuelle de nouveaux débouchés.

Je tiens en terminant, à remercier le grand spécialiste américain de la chimie du caoutchouc naturel et de synthèse, M. Ira Williams, qui a eu l'amabilité de me donner son point de vue sur la situation actuelle du caoutchouc synthétique ainsi que M. R. N. Wallach, l'industriel américain dont la générosité a permis la création à Mulhouse de notre laboratoire du caoutchouc.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) C. O. WEEBE, *Ber.*, 1900, 33, 785 ; « The Chemistry of India Rubber », London 1902.

(2) M. KATZ, *Naturwiss.*, 1925, 13, 410.

(3) E. A. HAUSER et H. MARK, *Koll. Z.*, 1926, 22, 64. — H. MARK et G. SUEICH, *Koll. Z.*, 1928, 22, 64. — W. LOTMAR et K. H. MEYER, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien II b*, 1936, 145, 721.

(3) H. MARK et K. H. MEYER, « Aufbau der Hochpolymeren organischen Naturstoffe », Leipzig 1930.

(4) H. STAUDINER, *Hochmolekulare Verbindungen*, Berlin 1932.

(5) K. H. MEYER et Y. GO, *Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 1081. — K. H. MEYER et G. V. PANKOW, *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 930.

- (6) K. H. MEYER, *Chemistry Industry*, 1938, 57, 439. — K. H. MEYER, G. v. SUSICH, E. VALKO, *Koll. Z.*, 1932, 59, 208. E. GUTH et MARK, *Monatsh.*, 1934, 65, 93. — W. KUHN, *Koll. Z.*, 1936, 76, 258. — K. H. MEYER et C. FERRI, *Helv. Chim. Acta*, 1935, 18, 570 ; 1936, 19, 694 ; *Pflügers Archiv.*, 1936, 238, 18. — C. FERRI, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 1393. — H. PELZER, *Monatsh.*, 1938, 71, 444. — H. DOSTAL, *Monatsh.*, 1938, 71, 144 ; *Sitzungsber. Akad. der Wissenschaften in Wien*, 1938, 146, 755 et 792.
- (7) G. BOUCHARDAT, *C. R.*, 1879, 89, 1117.
- (8) TILDEN, *J. Chem. Soc.*, 1884, 62, 411 ; *Chem. News.*, 1891, 63, 265.
- (9) D. R. P. 231806 (1909).
- (10) MATTHEWS et STRANGE, E. P. 24790 (1910).
- (11) MATTHEWS et STRANOE, E. P. 4572 (1910). — MATTHEWS, BLISS et ELDERS, E. P. 17234 (1912).
- (12) A. FERNEACE et STRANGE, E. P. 15204 (1911). U. S. P. 1044368 et 1044446 (1913).
- (13) W. H. PERKIN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1912, 31, 616.
- (14) Br. français 459055 (1912). — A. HOLT, *Z. angew. Chem.*, 1914, 27, 153.
- (15) D. R. P. 65224 (1912). — K. GOTTLÖB, *Gammi-Ztg.*, 1916, 30, 326.
- (16) G. S. WHITEY et J. R. KATZ, *Ind. Eng. Chem.*, 1933, 25, 1204.
- (17) G. DUISBERG, *Z. angew. Chem.*, 1918, 31, 242. — F. HOFMÄNN, *Mitt. schles. Kohlenforschungsinst. Kaiser Wilhelm-Ges.*, 1925, 2, 235.
- (18) K. ZIEGLER, *Chem. Z.*, 1938, 17, 367.
- (19) G. V. SCHULTZ, *Ergeh. der exakt. Naturwiss.*, 1938, 17, 367.
- (20) J. B. CONANT et C. O. TONGBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 1659. — P. W. BRIDOMAN et J. B. CONANT, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1929, 15, 680. — H. PLAUSON et J. A. VIELLE, E. P. 156116 (1920). — TRAUM, D. R. P. 329593 (1920). — H. W. STARKWEATHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1870.
- (21) G. S. WHITEY et W. GALLAY, *Can. J. Research.*, 1932, 6, 280.
- (22) W. H. CAROTHERS, *Ind. Eng. Chem.*, 1934, 26, 30. — IRA WILLIAMS, « Polymérisation » New-York 1937, p. 772.
- (23) W. H. CAROTHERS, I. WILLIAMS, A. M. COLLINS et J. E. KIRBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 4203.
- (24) J. A. NIEUWLAND, W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING et A. S. CARTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 4197. — J. A. NIEUWLAND, U. S. P. 1811959 (1931).
- (25) W. H. CAROTHERS, BERCHET et COLLINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4066.
- (26) IRA WILLIAMS, U. S. P. 1950436 (1934).
- (27) LEBEDEV, *J. Chim. Gén. Russe*, 1933, 65, 6, 6(1).
- (28) L. DENIVELLE, *C. R.*, 1939, 203, 1024.
- (29) Imp. chem. Ind. Rowland Hill et Elias Isaacs, E. P. 483.989.
- (30) J. C. PATRICK, U. S. P. 1923392 (1933).
- (31) S. MARTIN et J. C. PATRICK, *Ind. Eng. Chem.*, 1936, 28, 1147.
- (32) BECKER et SPIELBERGER, E. P. 458781 (1935).
- (33) J. C. PATRICK, E. P. 465786 (1935).
- (34) J. C. PATRICK, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, 32, 353.
-

EXTRAIT DES PROCÈS VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 7 JUILLET 1939.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société Chimique :

MM. BRUNEL, HAMMEL, de VILLOUTREYS, LEDERER, GRAMMATIKAKIS.

Sont présentés et nommés Membres :

MM. BOTTIER (Raymond), Ingénieur E. S. F., Licencié ès Sciences, 13, square Montsouris, Paris (XIV*), présenté par M^{me} MATHIEU-LÉVY et M. GUICHARD.

GOTTLIEB (Ignacy), Docteur ès Sciences, Villa des Orangers, 9, rue de la Poste, Monaco, présenté par MM. DELAËY et CHAMPETIER.

WAGNER (André), Professeur suppléant à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Limoges, 20, rue Jean-Jaurès, Limoges (Haute-Vienne), présenté par MM. VOLMAR et CORDIER.

GAND, Professeur à l'Ecole normale d'Instituteurs d'Aix-en-Provence, présenté par MM. TIAN et RAYMOND.

AMIR (Mohammed), Licencié ès Sciences, Ingénieur-Chimiste, I. C. M., Institut de Chimie de Montpellier (Hérault), présenté par MM. GAY et VIÈRES.

LITVAC (Halca), Ingénieur-Chimiste, 12, rue Martin-Bernard, Paris (XIII*), présenté par MM. CHAUVENET et VALENSI.

LASSAUSSE, Professeur à l'Ecole de Médecine de Nantes, présenté par MM. BOUZAT et SCHMITT.

Des plis cachetés ont été déposés : N° 790 par MM. A. LESPAIGNOL et P. LAMOUR (28 juin), n° 791 par MM. M. POLONOVSKI et H. LECOQ (5 juillet).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

La pratique de la microanalyse organique quantitative; par A. FRIEDRICH, de l'Université de Vienne. Traduit de l'allemand par A. LACOURT. Préface de Ch. CIMERMAN, privat-docent de l'Université de Genève. Dunod éditeur, Paris, 1939.

Sur quelques dérivés de l'acétone-chloroforme. Contribution à

l'étude de la transposition allylique. Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg. Imprimerie Toulouire, Toul, 1939.

M. J. P. MATHIEU, au nom de M^{lle} CORNEVIN et au sien, communique sur le *Spectre Raman de cyanures complexes*.

Etude de la fréquence et de la polarisation des raies Raman des cyanures complexes de Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt. Application de la théorie. Relations avec la structure moléculaire.

M. GUILLEMONAT expose la loi et le mécanisme de l'action de l'anhydride sélénieux sur les carbures éthyléniques.

L'action de l'anhydride sélénieux sur les carbures éthyléniques n'avait été étudiée que sur quelques carbures disparates. Au cours d'un travail d'ensemble les lois de cette action ont été dégagées pour les différents types de carbures éthyléniques. Le résultat peut s'énoncer : l'oxydation porte sur l'atome de carbone situé en α du carbone éthylénique le plus substitué, les radicaux se classant par rang de réactivité décroissante en : $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}-$. Un mécanisme probable de l'oxydation par l'anhydride sélénieux est donné, fondé sur l'obtention expérimentale d'un sélénure diéthylénique intermédiaire.

M. Didier BERTRAND fait un exposé sur une méthode de dosage de très petites quantités de molybdène applicable aux milieux biologiques.

Cette méthode est basée sur la séparation préalable du molybdène à l'aide du sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine (cupferron), en opérant dans des conditions de p_{H} déterminées et en effectuant l'extraction du sel cupferron-molybdène avec le chloroforme. Puis sur le dosage colorimétrique, en utilisant un électrophotomètre, après transformation du métal en sulfure. Cette méthode permet de doser jusqu'à la limite inférieure de 0,002 mg. de molybdène dans 100 g. de matière sèche.

M. le chanoine PALFRAY, en son nom et ceux de MM. H. GAULT et Hsu, fait une communication *Sur la pyrolyse des acides gras*.

L'un de nous, M. H. Gault, a chargé un de ses élèves, P. T. Hsu, d'un travail sur la pyrolyse des carbures normaux saturés.

Or, par des travaux remontant à plusieurs années, nous savions que dans l'hydrogénation catalytique, en présence de nickel, d'un alcool secondaire, tel que le tétrahydroionol, on observait, à 270°, une déshydratation complète, suivie d'une hydrogénation immédiate, si bien qu'on aboutissait au carbure saturé correspondant (J. Kandel, *C. R.*, 1937, 205, 63). Déjà auparavant, dans l'hydrogénation catalytique des esters d'huiles essentielles, nous avions remarqué qu'il se formait toujours, à côté de l'alcool attendu, un carbure (L. Palfray et S. Sabetay. Congrès de Chim. Ind. de

Bruxelles, n° spécial, 1935, p. 762). Pour mieux préciser le phénomène, nous avons alors pris, comme objet d'étude, un ester défini, le laurate d'éthyle (L. Palfray et S. Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 683). A 230-240°, nous avons obtenu, à côté de l'alcool laurique, un carbure qui présentait les constantes :

$$\text{Eb}_{12} : 79-81^{\circ}, d_4^{15} = 0,7679, n_D^{20} = 1,4282.$$

Nous avons indigné, dès lors, notre intention de poursuivre cette étude de l'hydrogénation et des esters et des alcools.

Pour obtenir le carbure dont M. Gault avait besoin, nous avions espéré qu'on pourrait appliquer à un alcool primaire la méthode qui nous avait si bien réussi avec le tétrahydroionol.

Or, en partant d'un dodécanol très pur : F. 240°, nous avons constamment obtenu un carbure saturé que nous avons identifié, par ses constantes, avec l'indécane :

$$\text{Eb}_{15} : 81^{\circ}, d_4^{20} = 0,7403, n_D^{20} = 1,4181$$

alors qu'on trouve, dans la littérature :

$$\text{Eb}_{15} : 81^{\circ}, d_4^{20} = 0,7404, n_D^{20} = 1,4173.$$

Nous avons aussitôt résolu de soumettre aux mêmes conditions divers alcools, de C₈ à C₁₈ en particulier, pour voir si le phénomène était général.

Mais entre temps, nous avons eu connaissance tout dernièrement, d'un court mémoire, publié par Eto Mugishima, dans (*J. of the Soc. of Chem. Ind. of Japan*, 1939, n° 1, p. 1813) où l'auteur annonce que, par hydrogénation catalytique, sur Ni Raney, du laurate ou du palmitate de méthyle, il obtient l'undécane et le pentadécane. De même, l'hydrogénation de la cire du Japon ou du spermaceti aboutit au carbure saturé correspondant, mais à 1° C de moins. L'auteur ne donne d'ailleurs, à ce sujet, aucune constante.

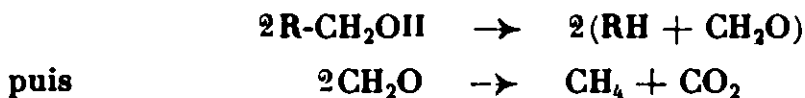
Il se réfère (sans indication de source) à Adkins (dont nous avons retrouvé le mémoire sous forme d'une courte « Communication to the Editor » : Br. Wojcik et H. Adkins *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1293), où il est dit, que par hydrogénation sur Ni, de divers alcools saturés, tels que C₁₂, C₁₄, C₁₈, on aboutit au carbure saturé à 1° C de moins. Là non plus, il n'y a pas de constantes, mais bien une explication du mécanisme, qui serait une hydrogénéolyse :



Or, non seulement nous avons donné les constantes, dans le cas de l'undécane, mais nous ne pouvons pas nous rallier à l'interprétation invoquée. En effet, non seulement nous avons obtenu les

mêmes résultats en présence de Ni et d'hydrogène, mais encore nous sommes arrivés au même carbure en atmosphère d'azote, avec ou sans nickel.

Il s'agirait donc, non pas d'une hydrogénolyse mais bien d'une pyrolyse, et comme l'analyse des gaz nous a révélé la présence constante de CO_2 dans le gaz brut, et que nous y avons parfois caractérisé nettement CH_2O , nous pensons qu'on peut écrire :



De fait, la combustion du gaz, débarrassé de CO_2 , nous redonne CO_2 . En faisant varier la température de 150° à 285° , nous avons constaté qu'aux basses températures on avait un peu de carbure et beaucoup d'alcool.

Cela étant, nous pensons pouvoir revendiquer une certaine priorité sinon sur l'obtention d'un carbure à 1°C de moins que l'alcool de départ, du moins sur la précision des résultats, les conditions nécessaires et suffisantes et l'interprétation du mécanisme de la réaction.

Nous nous proposons de continuer ces recherches, tant sur la pyrolyse des alcools que sur la pyrolyse des carbures.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 17 MAI 1939.

Présidence de M. HERVIEUX.

Propionate de nickel pyridiné, par E. BERNADOU.

M. F. CAUJOLLE indique que M. E. BERNADOU a isolé une combinaison d'addition de la pyridine au propionate de nickel par évaporation lente à 18° d'une solution saturée de propionate de nickel dihydraté dans de la pyridine. Le produit brut, lavé à l'éther de pétrole, forme une masse cristalline bleu ciel; il répond à la constitution :



il présente une tension de dissociation appréciable dès la température ordinaire.

Ce pyridinate est soluble dans l'eau, l'alcool, le glycol, l'acétate d'éthyle, le chloroforme et l'huile d'olives.

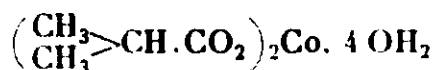
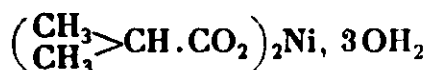
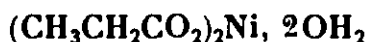
Par évaporation d'une solution saturée de propionate de nickel anhydre dans la pyridine, E. Bernadou a isolé le pyridinate anhydre :



qui présente les mêmes caractères de solubilité que le pyridinate monohydraté.

Sur les sels de nickel et de cobalt des acides gras saturés inférieurs, par F. CAUJOLLE.

Sels hydratés. — L'action directe des acides propionique, butyrique et isobutyrique, étendus d'eau, sur les hydroxydes de nickel et de cobalt permet d'obtenir, par concentration au-dessous de 40° des sels très bien cristallisés; les cristaux, essorés et séchés par la méthode de Guye et Tsakalotos, conduisent aux combinaisons définies ci-après :



Les valérianates et isovalérianates de nickel et de cobalt hydratés n'ont pu être obtenus à l'état pur.

Sels anhydres. — Par déshydratation entre 100° et 120°, les acétates et propionates de nickel et de cobalt hydratés conduisent à des sels anhydres impurs, contenant toujours les hydroxydes métalliques correspondants. Il en va de même des sels homologues en C₄ et C₅.

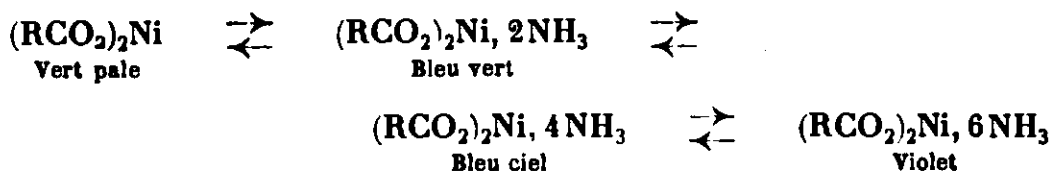
Par contre les acétates hydratés et leurs homologues en C₃, C₄ et C₅ chauffés dans le vide à 50° conduisent régulièrement aux sels anhydres correspondants purs.

Les formiates de nickel et de cobalt hydratés se déshydratent entièrement à 120° sans réactions secondaires.

Les sels des acides en C₁, C₂, C₃, C₄ se dissolvent bien dans les alcools en C₁, C₂, C₅, dans le glycol, l'éthylglycol, la glycérine et les acides gras saturés en C₁, C₂ et C₃. Ils sont insolubles dans le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, le chloroforme et l'éther, qui dissolvent par contre les sels des acides valérianique et isovalérianique.

*Ammoniacates des sels de nickel des acides gras
saturés inférieurs, par F. CAUJOLLE.*

L'ammoniac pur et sec réagit très facilement sur les sels de nickel anhydres des acides gras saturés de C₁ à C₅, la réaction est exothermique : la couleur du sel passe du vert pâle au bleu vert, puis au bleu ciel ; en refroidissant à 0° la fixation de l'ammoniac se poursuit lentement et le produit final est violet clair ; le terme de la réaction est régulièrement une hexammine. La dissociation des hexammines est notable à la température ordinaire, la tension de dissociation atteint une atmosphère à 38° pour (HCO₂)₂Ni, 6NH₃, à 39° pour (CH₃CO₂)₂Ni, 6NH₃, à 27° pour (CH₃CH₂CO₂)₂Ni, 6NH₃, etc. Les tétrammines sont plus stables, ainsi la tension de dissociation de (HCO₂)₂Ni, 4NH₃ atteint une atmosphère à 135°, celle de (CH₃CO₂)₂Ni, 4NH₃ à 85°. Les changements de coloration observés au cours de l'ammination se reproduisent en sens inverse au cours de la dissociation, ils peuvent se schématiser ainsi :



Tous les ammoniacates ainsi préparés se détruisent au contact de l'eau.

Un mémoire détaillé paraîtra ultérieurement au *Bulletin*.

Ammoniacates des sels de cobalt des acides gras saturés inférieurs, par F. CAUJOLLE.

L'ammoniac pur et sec réagit énergiquement sur les sels de cobalt des acides gras saturés inférieurs ; la réaction est exothermique. En l'absence d'oxygène, elle conduit à des ammoniacates de couleur variant de brun foncé au brun jaune clair ; à l'inverse de ce qu'il est permis d'observer avec les sels correspondants de nickel, on ne parvient pas toujours à préparer le dérivé hexamminé, même en prolongeant l'action de l'ammoniac à 0°. Les dérivés $(\text{HCO}_2)_2\text{Co}, 6\text{NH}_3$ et $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Co}, 6\text{NH}_3$ ont pu être isolés avec certitude.

La dissociation des hexammines conduit à des ammines inférieures, dont l'étude est en cours.

Les ammoniacates hexamminés et leurs homologues inférieurs sont détruits par l'eau, ils sont vulnérables à l'action de l'oxygène en présence d'humidité.

Un mémoire détaillé paraîtra ultérieurement au *Bulletin*.

Le dosage de l'azote des thiocyanates par la méthode de Kjeldahl.

P. VALDIGUIÉ étudie, dans le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl, la transformation des thiocyanates en sels d'ammonium. En solution pure comme en milieu organique complexe, l'azote thiocyanique est incomplètement transformé en azote ammoniacal. Le chauffage en milieu sulfurique provoque des pertes d'azote, à l'état de composés volatils (acide thiocyanique, acide cyanhydrique), que l'on ne peut suffisamment éviter malgré divers artifices. Le sélénure de mercure et l'oxalate de K sont les catalyseurs de minéralisation qui donnent les résultats les moins imprécis ; l'erreur moyenne commise est cependant de l'ordre de 200/0. La méthode de Kjeldahl ne peut donc pas doser avec précision l'azote thiocyanique.

Examen spectrographique de résidus secs d'eaux minérales.

M. BRUSTIER communique les résultats de l'examen spectrographique de résidus de certaines eaux minérales du Tarn et de l'Aude. Cet examen a été pratiqué entre 7000 Å et 2200 Å ; dans la région visible, on a utilisé comme support des électrodes en Mg pur.

L'étude de l'eau de Lacauze (Tarn) source Bel-Air, a permis de déceler la présence, en plus des métaux alcalins ou alcalino-terreux trouvés à l'analyse chimique, de :

Ag, Cu, Pb, Sr ; la présence de Li signalée dans des analyses précédentes à l'état de traces, n'a pas été confirmée.

L'examen du résidu sec de l'eau de Rennes-les-Bains, source du Bain de la Reine (eaux sulfatées et chlorurées sodiques), indique

la présence, outre les éléments métalliques signalés antérieurement, de Sr, Cu ainsi que celle de traces de Bi et de Ni.

Sur le spectre d'absorption dans l'U.-V. de la nicotine,

par MM. V. BRUSTIER, F. CAUJOLLE et P. BLANC.

Le spectre d'absorption de la nicotine a été étudié par Hartley (1) en 1885, puis par Dobbie et Fox (2) en 1913 et plus tard en 1929 par Lowry et Lloyd (3).

Hartley indique que la nicotine présente en solution alcoolique une absorption continue, qui, sous une forte épaisseur, commence vers 3130 U. A., et sous des épaisseurs plus faibles vers 2800 U. A.

Dobbie et Fox ont trouvé une bande d'absorption dont le maximum est situé vers 2600 Å pour une solution alcoolique N/5000 sous 56 m/m d'épaisseur. Lowry et Lloyd ont examiné la nicotine en solution cyclohexanique et en solution aqueuse; ils signalent l'existence d'une seule bande dont le maximum se trouve, pour la solution aqueuse, à 2640 U. A., et pour la solution dans le cyclohexane à 2650 U. A., avec des coefficients d'extinction dont les logarithmes sont 2,49 pour la solution aqueuse et 3,40 pour la solution cyclohexanique.

Nous avons repris l'étude du spectre dans l'U.-V. de solutions aqueuses de nicotine N/1000 et N/5000. La nicotine utilisée, très pure (nicotine Merk) venait d'être fraîchement distillée sous pression réduite, en atmosphère d'azote.

Nous avons d'abord réalisé une étude quantitative du spectre, en utilisant comme source lumineuse une lampe à hydrogène.

Nous avons observé la présence de 3 bandes fines pour des épaisseurs variant de 1 à 40 mm. avec une solution N/1000.

Nous avons en outre déterminé les coefficients d'extinction moléculaires en différents points, ce qui nous a permis d'établir les caractéristiques des 3 bandes observées; la largeur moyenne de chacune d'elle est de 50 Å environ :

I	{	Max. = 2684,8	E = 4700	log. E = 3,67
		Min. 2650,7		
II	{	Max. 2612	5020	3,70
		Min. 2570		
III	{	Max. 2543,3	4800	3,68
		Min. 2325		

En comparant le spectre U.-V. de la nicotine à celui de la pyridine, au noyau de laquelle on rattache cet alcaloïde, on voit que la nicotine est plus absorbante que la pyridine, sauf au début de l'U.-V., en outre les 3 bandes de la nicotine sont nettement décalées vers l'U.-V. par rapport aux 5 bandes étroites de la pyridine.

(1) HARTLEY, *Phil. tran.*, 1885, 176, 471.

(2) DOBBIE et FOX, *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, 1193.

(3) LOWRY et LLOYD, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1, 1376.

La formule de constitution de la nicotine donnée par Pictet non seulement ne permet pas de prévoir ce résultat, mais n'explique pas les caractères d'analogie que l'on peut relever entre la position des bandes de la nicotine et celle des 3 bandes 2547, 2611 et 2682 du benzène.

Ainsi le spectre U.-V. de la nicotine fait poser peut-être à nouveau la question de la constitution moléculaire de cet alcaloïde. Quoiqu'il en soit pour le moment, nous retiendrons seulement ;

1° Que le spectre de la nicotine présente 3 bandes fines, qui peuvent servir utilement à son identification ;

2° Que cet alcaloïde étant très absorbant pour l'U.-V., on a ainsi un procédé de recherche analytique très sensible.

*Sur l'analyse qualitative et quantitative « in situ »
au moyen des rayons X, par M. Marcel PATRY.*

L'utilisation du rayonnement monochromatique $K_{\alpha}Cu$ obtenu au moyen d'un monochromateur courbe en quarts et l'application d'une technique dérivée de celle de Guinier ont permis l'analyse « in situ » de mélanges complexes industriels tels que les engrais composés et les catalyseurs.

L'élimination du fond continu, la quantité relativement importante de substance frappée par le faisceau de rayons X, la focalisation du rayonnement diffracté, donnent à cette méthode une sensibilité pour l'analyse qualitative et une précision pour l'analyse quantitative très supérieures à celles obtenues avec les montages antérieurs.

On a pu identifier dans les engrais composés — avec des temps de pose de l'ordre de 24 heures — des composés présents dans le mélange à des teneurs inférieures à 3 0/0. La qualité des clichés obtenus permet d'utiliser pour l'analyse quantitative les enregistrements microphotométriques. On compare donc — comme pour les autres techniques spectrographiques plus usuelles — les enregistrements des clichés obtenus avec ceux de mélanges étalons. Dans le cas du nitropotasse industriel (mélange des 6 composés : NO_3NH_4 , NO_3Na , NO_3K , $ClNH_4$, $ClNa$, ClK) le dosage, par cette méthode, du chlorure de potassium atteint une précision de l'ordre de 5 0/0.

*Etude des combustibles solides au moyen des rayons X.
Essai de classification, par M. Marcel PATRY.*

Le diagramme d'un combustible solide est constitué — en dehors des raies des impuretés minérales — par un ou plusieurs anneaux larges et flous, correspondant à des raies intenses du diagramme de la cellulose ou de celui du graphite.

On peut, d'après leur diagramme X, classer les combustibles en 3 catégories :

1° *Combustibles cellulosiques.* — Leur diagramme est constitué par des anneaux correspondant tous à des raies du diagramme

de la cellulose (c'est le cas du bois, de la tourbe, de certains lignites) ;

2° *Combustibles graphito-cellulosiques*. — Leur diagramme est constitué par des anneaux correspondant les uns à des raies du diagramme du graphite les autres à des raies du diagramme de la cellulose (la plupart des lignites appartiennent à cette catégorie).

3° *Combustibles graphitiques*. — Leur diagramme est constitué par des anneaux correspondant tous à des raies du diagramme du graphite (c'est le cas des houilles et des combustibles solides artificiels).

Dans certains gisements de lignites (Landes) on trouve côte à côte des échantillons de structures très différentes appartenant à la première et à la seconde catégorie.

Pour les combustibles graphitiques on peut, d'après le nombre et la largeur des anneaux de diffraction, définir une propriété importante, la « graphitation », en relation avec leurs propriétés industrielles les plus importantes (teneur en matières volatiles, qualité du coke, conductibilité électrique). En particulier, l'apparition sur le diagramme de l'anneau correspondant à la raie (110) du graphite caractérise un combustible conducteur de l'électricité (peranthracites, cokes, certains semi-cokes).

*Sur la décomposition thermique du toluène
et de l'éthylbenzène*, par MM. MIGNONAC et DE LESCURE.

Sur la déshydratation de l'acétophénone,
par MM. G. MIGNONAC et H. DE LESCURE.

Séance commune des Sections de Mulhouse, Strasbourg, Nancy

LES 26 ET 27 MAI 1939 A VITTEL.

Présidences de MM. COURTOT, LICHTENBERGER et CORDIER.

Les alcaloïdes du fenugrec : la trigonelline,
par MM. Y. VOLMAR et W. FURST.

La graine de fenugrec est utilisée comme aliment de réserve depuis la plus haute antiquité, mais sa composition chimique n'a été étudiée qu'en 1885 par Jahns (*Ber.*, t. 18, p. 2523.) qui y a mis

en évidence la présence de deux alcaloïdes la choline et la trigonelline. Cette dernière dont la synthèse a été réalisée par Hantzsch à partir de l'acide nicotique, a été jusqu'à ce jour imparfaitement étudiée, ses propriétés et ses sels étant mal connus.

La méthode indiquée par Jahns pour retirer les alcaloïdes du fenugrec était longue et pénible ; les auteurs ont mis au point une technique nouvelle et simple consistant à deshuiler d'abord la graine pulvérisée à l'éther, à éliminer ensuite les résines avec du benzène, puis en utilisant les différences de solubilité notables de deux alcaloïdes dans l'eau et l'alcool absolu à obtenir par percolation successive dans les deux dissolvants :

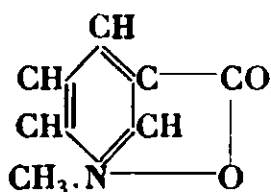
- 1) une solution alcoolique de choline pure;
- 2) une solution aqueuse de trigonelline pure, cet alcaloïde étant insoluble dans l'alcool absolu.

Dans chacune de ces solutions, l'alcaloïde a pu être précipité quantitativement à froid par le sel de Reinecke. Ces reineckates redissous dans l'eau bouillante, et traités successivement par le sulfate d'argent et le chlorure de baryum, ont régénéré les alcaloïdes à l'état de pureté.

Les auteurs ont ensuite préparé à l'état cristallisé un certain nombre de sels de trigonelline encore inconnus ou mal connus, dont ils ont déterminé la composition, la forme cristalline et les propriétés : Chlorhydrate-picrate-picrolonate-silicotungstate-phosphotungstate-phosphomolybdate-periodure-iodobismuthate-iodomercurate-chloroplatinate-reineckate. Parmi ces sels, les reineckates se sont montrés les plus insolubles à froid.

Cette insolubilité des reineckates de choline et de trigonelline, presque totale à 0°, a été utilisée pour mettre au point un dosage exact des alcaloïdes totaux et de la trigonelline seule dans la poudre de fenugrec.

La trigonelline

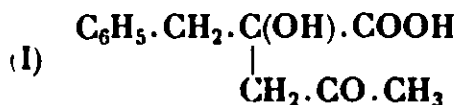


est une bétaine dérivée de l'acide nicotique; cet acide nicotique est, d'après Simonnet, le constituant essentiel de la Vitamine B₆, il y aurait donc un rapport étroit entre cette Vitamine et la Trigonelline qui faciliterait ainsi l'assimilation des réserves alimentaires : fer, manganèse, phosphates, lécithines contenues en quantité particulièrement élevée dans la graine de fenugrec.

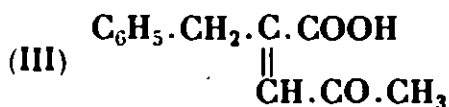
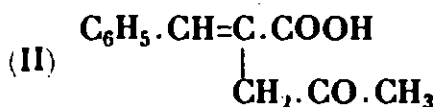
Sur l'acide acétone-phénylpyruvique et son produit de deshydratation, par M. P. CORDIER.

L'auteur rappelle qu'il a montré antérieurement que l'acide phénylpyruvique est susceptible de se condenser avec l'acétone en

milieu alcalin pour donner un composé de cétolisation dont les propriétés répondent à celles d'un acide alcool cétonique de structure (I) (F. 105°),



et il précise que, comme dans le cas de l'acide acétone-benzylpyruvique, particulièrement étudié par M. J. Bougault, ce corps est deshydraté en milieu acétique sous l'influence de l'acide chlorhydrique en donnant naissance à un acide éthylénique dont la structure peut répondre à l'un des des deux schémas suivants (II) ou (III) (F. 94°).



Dans le but de préciser la place de la double liaison l'auteur a essayé d'employer une méthode qui lui avait donné de bons résultats dans le cas de l'homologue supérieur issu de la deshydratation de l'acide acétone-benzylpyruvique obtenu par M. J. Bougault; ce procédé repose sur l'action de l'hypochlorite de sodium sur l'acide éthylénique cétonique dont le groupement $-\text{COCH}_3$ est transformé en groupement carboxylique avec formation de chloroforme, cette technique avait permis l'obtention des acides phéno-éthylmaléique et phéno-éthylfumarique.

Appliqué à ce cas particulier la méthode donne également, mais avec de plus faibles rendements, les deux acides : acide benzylmaléique (phénylcitraconique) connu (F. 108°) (anhydre F. 66°) et acide benzylfumarique (phénylmésaconique) connu (F. 212°).

L'emploi de l'hypobromite de sodium à la place d'hypochlorite est de beaucoup préférable et ce réactif donne, dans de meilleures conditions, les deux isomères.

Comme dans le cas de l'homologue supérieur la formation de l'acide benzylfumarique est conditionnée par certaines modalités de la préparation et l'auteur a reconnu que le bisulfite de sodium employé pour détruire l'excès d'hypochlorite ou d'hypobromite permet l'obtention des deux isomères, alors que l'emploi d'anhydride arsénieux ne permet d'accéder qu'à l'isomère maléique,

Le bisulfite de sodium semble donc, comme dans le cas de l'acide phénoéthylmaléique, être un agent de transformation du dérivé cis en dérivé cis-trans.

L'auteur signale également une observation concernant le choix du réactif pour réaliser la condensation de l'acide phényl-pyruvique avec l'acétone, il a constaté que, dans les mêmes conditions de réaction, l'association de pyridine au carbonate de potassium annihile complètement la réactivité de l'acide phénylpyruvique sur l'acétone et qu'il se forme dans ce cas uniquement de l'acide di-(phénylpyruvique), l'auteur se propose d'étudier à nouveau et de préciser le rôle exact de l'agent de condensation dans le cas particulièrement indiqué.

Nouvelle application de la méthode de deshydratation des sels en solution aqueuse, par M. R. ROHMER.

R. ROHMER a appliqué au sulfate de manganèse la méthode de deshydratation décrite dans sa thèse et déjà employée pour le sulfate de nickel et le sulfate de cobalt.

Un mélange d'eau et d'heptahydrate en excès est agité à une température convenable, 36° par exemple. La densité de la solution saturée varie en fonction de la durée d'agitation. Le diagramme, traduisant cette variation, met en évidence quatre paliers consécutifs, qui correspondent à la formation des hydrates à 5, 4, 2 et 1 mol. g. d'eau. L'heptahydrate subit donc, en solution saturée, une deshydratation presque complète, qui aboutit au monohydrate. Il se forme trois hydrates intermédiaires :

$\text{SO}_4\text{Mn}, 5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{SO}_4\text{Mn}, 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{SO}_4\text{Mn}, 2\text{H}_2\text{O}$, dont la durée d'existence dépend de la température à laquelle on opère. Le phénomène est d'autant plus remarquable qu'il se produit à basse température.

On l'observe dans tout l'intervalle de température compris entre 24° et 45°. Entre ces deux limites la durée de l'expérience varie de 100 jours à une heure environ.

Sur quelques esters sulfobenzoïques de leucoindigoides.

Note de MM. M. BADER et Ch. STAHLING.

MM. M. BADER et Ch. STAHLING ont étudié les modifications que produit la substitution d'un reste arylsulfonique au reste sulfonique dans le comportement des esters obtenus en combinant ces restes avec les énoles leucoindigoidiques.

Ils ont estérifié notamment le leucoindigo et le leucothioindigo par des acides *p* et *m*- sulfobenzoïques.

Les esters obtenus ne se laissent pas facilement saponifier par les acides, ni oxyder aux oxydants doux, c.-à-d. qu'ils n'ont pas la propriété essentielle qui fait l'intérêt pratique des ingido-sols.

Dosage colorimétrique du titane au moyen de l'eau oxygénée, par Lucien PINGARD.

L'application du photolorimètre à cellule TOUSSAINT au dosage du titane par l'eau oxygénée permet de mettre en évidence que ces solutions colorées obéissent à la loi de BEER. Cette méthode permet après un étalonnage facile de l'appareil, d'obtenir des résultats exacts, sans avoir recours à des solutions de comparaison.

La protection des métaux par voie galvanique, par Jean FRASCH.

Procédé de protection des métaux contre la corrosion par dépôt superficiel d'oxydes de manganèse et de chrome. Ces dépôts sont effectués par des phénomènes d'oxydo-réduction, qui ont lieu lorsqu'on crée une pile entre le métal à protéger et une autre

électrode, avec comme électrolyte une solution saline d'un métal possédant plusieurs degrés de valence, tels que le Cr ou le Mn. Cette méthode de protection « par voie galvanique » est applicable à des assemblages de divers métaux et présente en outre de nombreux avantages sur les procédés classiques par électrolyse, pulvérisation ou plaquage.

Sur les benzoyl-amino-1-méthylanthraquinones homonucléaires,
par MM. BATTEGAY et BIGLER.

Dans une première communication les auteurs ont décrit la préparation des diverses α -benzoyl-aminoanthraquinones qui renferment un groupe méthyle dans le noyau benzénique déjà substitué. Les 3 isomères correspondants ont été comparés, au point de vue de leurs propriétés tinctoriales avec l' α -benzoylaminoanthraquinone sans groupe méthyle, le jaune Algol WG. A cet occasion, il a été souligné que la benzoylamino-1-méthyl-2-anthraquinone est presque complètement dépourvue d'affinité vis-à-vis de la cellulose tandis que les isomères avec le groupe méthyle en position 3 ou 4 teignent le coton en un jaune d'intensité normale.

Afin d'expliquer cette différence dans les propriétés tinctoriales les auteurs ont procédé à des mesures du « coefficient de diffusion ». Les mesures ont été faites pour essayer de déterminer la grosseur relative que possèdent les particules ultimes des produits en question, au moment de la teinture, c'est-à-dire lorsqu'ils sont à l'état réduit en milieu alcalin. Les résultats obtenus, en tant qu'ils sont reproductibles, montrent que la vitesse de diffusion de la benzoylamino-1-anthraquinone (jaune Algol WG) est nettement plus grande que celle de son homologue avec le groupe méthyle en position 2. On pourrait en déduire que le degré de dispersion des colorants pour cuve au moment de la teinture joue un rôle semblable à celui que certains auteurs admettent, dans le cas des colorants directs pour coton.

Par ailleurs les auteurs ont poursuivi leur étude en préparant les dérivés de la benzoylamino-1-anthraquinone renfermant, dans le noyau benzénique déjà substitué, deux, voire trois groupes méthyles. En ce qui concerne les divers isomères diméthylés, il a pu être établi que chaque fois que l'un des deux groupes méthyle se trouve en position ortho du groupe benzoylamino l'affinité envers le coton est nettement inférieure à celle des isomères qui ont été teints dans les mêmes conditions.

Quant au dérivé triméthylé homonucléaire dans lequel un des groupes méthyle se trouve forcément au voisinage immédiat du groupe benzoylamino cette affinité est encore très compromise.

Toujours dans le même ordre d'idées, les auteurs ont préparé des dérivés des mêmes benzoylamino-1-anthraquinones dans lesquelles ils remplacent le groupe benzoyle par toute une gamme d'autres radicaux acides tels que *p*-nitrobenzoyle, isophthaloyle, *p,p'*-diphényldicarboxyle, reste de l'acide cyanurique. Il n'est pas douteux que certains d'entre eux, par exemple, le radical *p,p'*-di-

phényldicarboxyle, atténue l'influence désavantageuse du groupe méthyle, en position 2, sur les propriétés tinctoriales.

Etude thermochimique de la neutralisation.

Au nom de M. MONDAIN MONVAL, et au sien, M. René PARIS expose ce qui suit :

Les méthodes de voimétrie physico-chimique qui ont rencontré le plus de succès dans leurs applications sont certainement les méthodes électriques (conductométrie-potentiométrie, etc.). Pourtant en ce qui concerne les phénomènes de neutralisation, ce n'est que dans le cas des électrolytes forts que les dosages sont précis et les étapes de neutralisation bien marquées. — Au fur et à mesure que diminue le degré de dissociation, les virages potentiométriques ainsi que les points anguleux des courbes de conductibilité s'estompent et disparaissent même quelquefois totalement. Il devient alors beaucoup plus indiqué d'étudier le mécanisme de la réaction par une mesure de l'effet thermique évolué. Le procédé de calorimétrie simplifiée utilisé sous une forme précédemment décrite (*Bull. Soc. Chim.* [5], 1938, 5, 1641) révèle sans ambiguïté la formation de sels déjà fortement hydrolysés (borates monosodique et monoammonique-arsénite monosodique-phosphate et arsenlate trisodiques, etc.).

Dans de nombreux cas, l'existence de sels acides en solution a été mise en évidence ; exemples : neutralisation des acides sulfureux, sélénieux, phosphoreux, pyrophosphorique, etc. Enfin la méthode thermique fixe avec exactitude le terme des réactions secondaires qui peuvent se produire après neutralisation (formation par exemple du fluosilicate de sodium par neutralisation de l'acide fluosilicique et décomposition ultérieure du fluosilicate par un excès de soude caustique).

Quelques exemples empruntés au domaine de la chimie organique laissent entrevoir de vastes possibilités d'application de cette méthode : Neutralisation des mono et polyacides, des phénols, des acides-alcools, acides-phénols, aminoacides, etc.

L'ensemble de ces résultats paraîtra prochainement au Bulletin.

*Nouveaux résultats dans les recherches
sur les oxydes supérieurs de plomb.*

M. C. HOLTERMANN rappelle d'abord les résultats précédemment obtenus (C. Holtermann et P. Laffitte, *C. R.*, 1937, 204, 1813, et *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 961), d'après lesquels on ne peut affirmer d'une manière certaine que l'existence de quatre oxydes du plomb qui sont : PbO_2 ; $4\text{PbO}_2, 3\text{PbO}$ (ou Pb_7O_{11}) ; $\text{PbO}_2, 2\text{PbO}$ (ou Pb_3O_4) ; PbO .

Le nouvel oxyde Pb_7O_{11} est, comme le minium, un plombate de plomb bivalent ($4\text{PbO}_2, 3\text{PbO}$). L'impossibilité de peroxyder les oxydes salins Pb_7O_{11} et Pb_3O_4 , rend compte de l'irréversibilité des réactions de dissociation. Mais en présence d'une base forte l'oxy-

dation de Pb^{II} en Pb^{IV} est totale : c'est ainsi que l'on a pu isoler le métaplobmate de sodium : $\text{PbO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{Aq.}$

Les recherches sous pressions élevées d'oxygène montrent qu'au-dessus de 70-80 atm. les résultats relativement simples obtenus précédemment sous 200 atm. subsistent. Mais sous pressions plus basses les systèmes sont plus compliqués, par suite de l'apparition de minium dans le domaine de stabilité thermique de Pb_7O_{11} : ceci est dû à une réaction de PbO sur PbO_2 ou Pb_7O_{11} en phase solide (réaction également observée parfois lors de l'oxydation par suite de la diminution de la réactivité de PbO).

La dissociation de PbO_2 a été étudiée au-dessous de la pression atmosphérique : on a ainsi pu mettre en évidence la formation transitoire de Pb_7O_{11} ; la constitution des systèmes a été établie par analyse chimique, dissolution dans l'acide azotique et par spectogrammes de Rayons X (cette dernière étude exécutée par M. BASSIERE, du Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne). Sous ces basses pressions on obtient généralement et simultanément les trois oxydes Pb_7O_{11} , Pb_3O_4 et PbO . Mais l'oxyde Pb_2O_3 n'existe pas.

Enfin l'étude systématique des oxydes de plomb par leurs potentiels en solution alcaline a donné un seul résultat nouveau, permettant de calculer l'énergie libre du nouvel oxyde Pb_7O_{11} .

Spectres Raman dans la série pyridinique,
par P. DONZELOT et J. ZWILLING.

Les spectres suivants ont été étudiés :

Pyridine : 404 (ff.) ; 555 (fff.) ; 601 (f.) ; 650 (m.) ; 735 (fff.) ; 773 (fff.) ; 805 (fff.) ; 841 (fff.) ; 881 (f.) ; 940 (fff.) ; 975 (fff.) ; 987 (FF.) ; 1027 (FF.) ; 1047 (fff.) ; 1065 (fff.) ; 1144 (ff.) ; 1215 (aF.) ; 1276 (f.) ; 1478 (m.) ; 1568 (f.) ; 1575 (f.) ; 1292 (ff.) ; 2952 (ff.) ; 3030 (ld.) ; 3051 (aF.) ; 3144 (f.) ; 3168 (fff.).

Méthyl-2 pyridine : 208 (ml.) ; 358 (fff.) ; 402 (fff.) ; 469 (fff.) ; 543 (F.) ; 626 (aF.) ; 795 (aF.) ; 807 (aF.) ; 879 (ff.) ; 970 (fff.) ; 995 (F.) ; 1027 (fff.) ; 1047 (F.) ; 1099 (f.) ; 1146 (f.) ; 1232 (f.) ; 1291 (m.) ; 1373 (m.) ; 1426 (fff.) ; 1562 (f.) ; 1585 (ff.) ; 2915 (ff.) ; 3045 (m.) ; 3062 (m.).

Méthyl-3 pyridine : 212 (md.) ; 533 (f.) ; 543 (f.) ; 625 (f.) ; 706 (ff.) ; 795 (m.) ; 805 (m.) ; 995 (ff.) ; 1027 (fff.) ; 1037 (aF.) ; 1047 (ff.) ; 1153 (f.) ; 1187 (f.) ; 1231 (f.) ; 1563 (f.) ; 1587 (f.) ; 2865 (fff.) ; 2920 ; 3046 ; 3060.

Méthyl-4 pyridine : 214 (ml.) ; 344 (f.) ; 486 (f.) ; 513 (aF.) ; 665 (aF.) ; 798 (F.) ; 991 (F.) ; 1067 (f.) ; 1206 (m.) ; 1217 (m.) ; 1327 (ff.) ; 1376 (fff.) ; 1408 (ff.) ; 1491 (fff.) ; 1559 (f.) ; 1598 (m.) ; 2918 (f.) ; 3026 (f.) ; 3048 (m.).

Diméthyl-2-4 pyridine : 197 (f.) ; 223 (f.) ; 282 (ff.) ; 436 (fff.) ; 515 (aF.) ; 533 (f.) ; 533 (F.) ; 721 (fff.) ; 751 (aF.) ; 991 (F.) ; 1010 (ff.) ; 1108 (f.) ; 1230 (fff.) ; 1267 (aF.) ; 1287 (lf.) ; 1371 (f.) ; 1390 (f.) ; 1446 (f.) ; 1560 (f.) ; 1601 (m.) ; 2918 (m.) ; 3033 (m.) ; 3053 (f.).

Diméthyl-2-5 pyridine : 172 (ff.); 317 (m.); 477 (m.); 519 (ff.); 585 (ff.); 614 (f.); 727 (f.); 810 (ff.); 837 (aF.); 964 (?); 1030 (ff.); 1067 (f.); 1212 (m.); 1236 (ff.); 1290 (ff.); 1375 (m.); 1447 (ff.); 1571 (ff.); 1598 (m.); 2922; 3034; 3060.

Diméthyl-2-6 pyridine : 201 (mld.); 288 (f.); 537 (m.); 553 (m.); 714 (F.); 993 (F.); 1092 (ff.); 1259 (f.); 1272 (ff.); 1370 (m.); 1575 (m.); 2918 (aF.); 3058 (f.)

Diméthyl-3-5 pyridine : 206 (f.); 233 (m.); 272 (f.); 437 (ff.); 474 (ff.); 496 (ff.); 530 (m.); 537 (m.); 555 (?); 712 (F.); 739 (ff.); 935 (ff.); 972 (ff.); 990 (ff.); 1028 (F.); 1048 (ff.); 1139 (ff.); 1162 (ff.); 1234 (ff.); 1267 (m.); 1379 (ml.); 1438 (ff.); 1573 (m.); 1594 (m.); 2919.

Triméthyl-2-4-6 pyridine : 202 (m.); 236 (m.); 282 (m.); 512 (m.); 537 (m.); 587 (FF.); 724 (ff.); 743 (ff.); 868 (ff.); 990 (FF.); 1150 (ff.); 1312 (m.); 1365 (ff.); 1378 (m.); 1404 (ff.); 1438 (ff.); 1502 (ff.); 1565 (m.); 1605 (m.); 2913 (f.); 3033 (?).

Chloro-2 pyridine : 308 (ff.); 424 (f.); 614 (f.); 677 (ff.); 720 (f.); 987 (aF.); 1040 (aF.); 1078 (f.); 1110 (f.); 1144 (f.); 1230 (ff.); 1283 (f.); 1414 (ff.); 1444 (ff.); 1561 (f.); 1558 (f.); 2856; 3048; 3070.

Amino-2 pyridine : 218 (ff.); 414 (ff.); 557 (ff.); 630 (ff.); 730 (ff.); 774 (ff.); 844 (aF.); 984 (m.); 1042 (f.); 1124 (ff.); 1146 (ff.); 1263 (fd.); 1322 (ff.); 1442 (ff.); 1185 (ff.); 1563 (f.); 1595 (fd.).

Le groupe de raies vers 3000 n'a pu être obtenu à cause de la fluorescence.

Méthyl pyridyl-2 sulfure : 341 (m.); 433 (ff.); 615 (m.); 708 (aF.); 728 (ff.); 982 (FF.); 1040 (F.); 1086 (ff.); 1123 (F.); 1146 (m.); 1231 (m.); 1275 (m.); 1344 (ff.); 1410 (f.); 1550 (F.); 1575 (aFd.); 2914; 3045.

Ethyl pyridyl-2 sulfure : 183 (m.); 294 (f.); 317 (f.); 373 (ff.); 394 (ff.); 426 (ff.); 558 (ff.); 583 (ff.); 615 (aF.); 662 (m.); 688 (f.); 720 (m.); 748 (ff.); 866 (ff.); 980 (FF.); 1035 (aF.); 1081 (f.); 1117 (aF.); 1143 (ff.); 1229 (m.); 1408 (m.); 1549 (F.); 1571 (F.); 2918 (f.); 3041 (m.); 3108 (ff.).

L'interprétation des raies sera donnée après étude de leur état de polarisation.

Spectres Raman d'acroléines substituées.

par P. DONZELOT et H. BRUNEL.

Les auteurs communiquent les spectres suivants :

α-Ethyl, β-furyl acroléine : 286 (ff.); 383 (ff.); 474 (ff.); 681 (f.); 759 (m.); 881 (f.); 925 (f.); 936 (f.); 1018 (F.); 1072 (f.); 1085 (ff.); 1155 (F.); 1172 (aF.); 1233 (f.); 1251 (ff.); 1277 (ff.); 1389 (F.); 1472 (FF.); 1558 (aF.); 1623 (FF.); 1683 (m.).

α-Propyl, β-furyl acroléine : 258 (ffL.); 320 (fff.); 374 (ffL.) : 410 (ff.); 553 (ff.); 589 (ff.); 674 (mL.); 761 (F.); 843 (fff.); 879 (F.); 928 (m.); 936 (m.); 1016 (FL.); 1067 (F.); 1086 (m.); 1153 (FL); 1166 (m.); 1199 (ff.); 1251 (m.); 1276 (m.); 1302 (fff.); 1338 (F.); 1470 (FF.); 1561 (aF.); 1621 (FFL.); 1672 (m.).

α-Butyl, β-furyl acroléine : 261 (fff.); 301 (fff.); 375 (ff.); 561 (fff.); 590 (ff.); 674 (m.); 758 (aF.); 792 (fff.); 880 (aF.) 920 (mL.); 1014 (FL.); 1070 (aF.); 1080 (aF.); 1154 (FTL.); 1207 (fff.); 1240 (ff.); 1249 (ff.); 1276 (f.); 1298 (fff.); 1387 (aF.); 1468 (FFL.); 1522 (ff.); 1561 (aF.); 1621 (FFL.); 1673 (m.).

α-Pentyl, β-furyl acroléine : 227 (BLfff.); 294 (BTLff.); 373 (BLf.); 562 (fL.); 589 (f.); 673 (aFL.); 757 (TF.); 878 (F.); 921 (aF.); 933 (aF.); 956 (f.); 975 (f.); 1014 (TF.); 1068 (TF.); 1083 (TF.); 1100 (f.); 1151 (FL.); 1192 (ff.); 1226 (f.); 1243 (f.); 1273 (m.); 1335 (TFL.); 1468 (TFL.); 1561 (F.); 1620 (TFTL.); 1674 (aF.).

α-Méthyl, β-éthyl acroléine : 450 (fff.); 512 (fff.); 1039 (f.); 1217 (f.); 1259 (f.); 1381 (fff.); 1452 (fff.); 1639 (aF.); 1630 (aF.).

α-Ethyl, β-propyl acroléine : 975 (f.); 1062 (ff.); 1079 (m.); 1206 (fff.); 1234 (f.); 1368 (fff.); 1404 (fff.); 1450 (f.); 1640 (F.); 1634 (aF.).

Les spectres des dérivés furyliques possèdent les caractères des corps présentant plusieurs doubles liaisons conjuguées : déplacement des raies par rapport à celles du furane ou de l'acroléine, et renforcement de l'intensité générale du spectre.

L'examen des tableaux de fréquences montre que dans les dérivés étudiés, les raies principales du furane d'une part, et de l'acroléine d'autre part, apparaissent avec des fréquences peu altérées, et des intensités à peu près conservées. Il semble donc que dans les produits de crotonisation du furfurol avec les aldéhydes aliphatiques normales, le radical furyl et l'acroléine conservent une notable individualité.

Composition azotée de l'orge : Influence de la finesse de mouture sur l'extraction saline, par E. URION et V. GOLOCTCHENKO.

Lors du fractionnement des protéines de l'orge, d'après la méthode de Bishop, la finesse de mouture de la farine exerce une grosse influence sur l'extraction par les solutions salines.

Grâce à un broyeur à boulets spécialement construit, nous avons réalisé des finesses de mouture de plus en plus poussées; l'examen et la photographie microscopiques nous ont permis de suivre les progrès du broyage.

Les courbes d'extraction en fonction de la finesse présentent un palier horizontal lorsque le broyage a fait disparaître toute organisation cellulaire. En retenant pour l'azote sel-soluble, l'hordénine et la glutéline, les valeurs correspondant à ces paliers, nous avons

pu tracer les courbes représentant la variation de ces fractions azotées en fonction de l'azote total du grain, et ceci pour diverses variétés pures d'orge, entre autres : « Sa rah », « Kenia », « Probsdorff ».

Nous confirmons ainsi, pour diverses variétés pures, cultivées en France, le principe de la régularité de la composition azotée.

Société chimique de France. — Section de Caen-Rouen.

SÉANCE DU 1^{er} JUIN 1939, A CAEN.

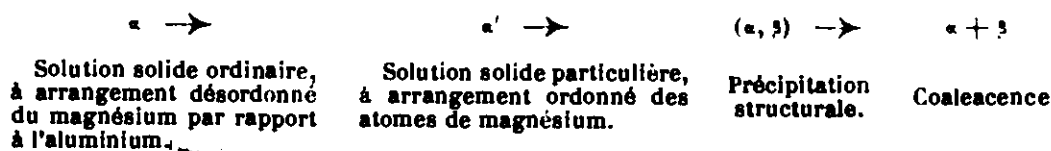
Présidence de M. CHAUVENET, Président.

Conférence de M. LÉON GUILLET, membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, sur :

La théorie des alliages et la trempe structurale.

Après avoir rappelé la signification des diagrammes thermiques et l'ancienne idée de trempe, basée sur les alliages fer-carbone, le conférencier décrit les phénomènes de durcissement structural : dans la plupart des cas, le mécanisme de la trempe ne consiste pas, comme dans l'exemple précité, dans le maintien en sursaturation d'une solution solide stable à haute température, mais bien dans une précipitation à l'état très divisé des constituants d'une telle solution solide. Deux cas sont à envisager suivant que la ligne de transformation à sa concavité tournée vers les fortes concentrations ou vers les faibles concentrations du métal principal, le système en équilibre à la température ordinaire, étant monophasé ou diphasé. Par revenu convenable, faisant suite à un refroidissement rapide dans le premier cas, ou lent dans le second, le précipité apparaît, et l'on a pu se rendre compte que l'élément d'adjonction émigre à la périphérie des grains de solution solide initiale, ainsi maintenus dans une sorte de ciment. Les alliages aluminium-magnésium sont du premier genre ; Chevenard a étudié la variation chronométrique de leur dureté au cours du revenu. Pour des températures modérées, la dureté croît régulièrement, d'autant plus vite que la température est plus élevée, pour tendre asymptotiquement vers une valeur uniforme. Cette évolution s'accomplit déjà spontanément à la température ordinaire. Mais il a été reconnu que l'état final ainsi réalisé, bien que de caractéristiques mécaniques analogues, diffère très nettement de l'état final obtenu vers 100°, par exemple, car il s'en distingue par une corrodabilité plus faible. D'après les recherches röntgenographiques récentes de Chaudron et Lacombe, il semble qu'une structure réticulaire spé-

ciale soit susceptible de se manifester dans de telles conditions, de sorte que les étapes successives du revenu pourraient, en résumé, se schématiser de la manière suivante :



Si ces conceptions se généralisent, cette diversité des états intermédiaires possédant des qualités spécifiques, et vers chacun desquels on pourrait, à volonté, orienter les traitements, est certainement riche de promesses pour les métallurgistes.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 13 JUIN 1939.

Présidence de M. RAYMOND, Président.

*Sur l'oxydation de la vitamine A; par
A. CHEVALLIER, R. MATHERON et H. ROUX.*

Le problème de l'oxydation de la vitamine A a été peu étudié jusqu'ici; il est cependant probable qu'il conditionne, au moins en partie, celui qui se rapporte au mécanisme de l'action de cette vitamine.

Il faut d'abord remarquer que la vitamine A, sensible à l'action de l'oxygène, est aussi grandement influencée par la lumière. Dans des expériences déjà anciennes (1), nous avons étudié l'action photochimique qui entraîne la destruction de la vitamine et nous avons même utilisé cette action dans les techniques de dosage, notamment dans le cas du dosage de la vitamine A dans le sang (2).

Or, l'étude des modifications entraînées dans les courbes d'absorption ultra-violettes des solutions de vitamine A par l'intervention de la lumière ou de l'oxygène montre que les produits de destruction diffèrent lorsqu'ils sont obtenus par voie photochimique ou par action de l'oxygène à l'abri de la lumière.

Une expérience très simple permet aussi de dissocier les deux phénomènes : si l'on prend une solution de vitamine A dans l'alcool éthylique absolu à une concentration très faible (5 pour 10^{-9}) et

(1) A. CHEVALLIER. Sur la destruction de la vitamine A par les rayons ultra-violettes, *C. R., Soc. Biol.*, 1933, 112, 1681.

(2) A. CHEVALLIER, Y. CHORON et R. MATHERON. Sur le dosage de la vitamine A dans le sang, *C. R., Soc. Biol.*, 1938, 127, 541.

qu'on l'abandonne dans une éprouvette bouchée à la lumière diffuse dans le laboratoire, on constate qu'au bout de quelques heures (3 ou 4) la vitamine A est presque totalement détruite.

Par contre, la même solution se retrouve inaltérée si, placée à l'étuve à 37° et à l'obscurité, elle est traversée pendant le même temps par un courant d'oxygène pur.

Il ne s'agit pas d'une influence protectrice du solvant vis-à-vis de l'oxydation car le même phénomène peut être observé, que la vitamine A soit mise en solution dans de l'éther de pétrole ou même dans une huile de foie, à condition que celle-ci soit neutre. D'autre part, si au lieu d'utiliser une solution très diluée de vitamine A, on réalise une solution concentrée (variant entre 10 et 10/0), les résultats obtenus dans les conditions précédentes sont tout différents. La destruction de la vitamine A dans la solution concentrée placée à l'obscurité s'opère avec une vitesse extrême et il n'est pas nécessaire d'employer un courant d'oxygène.

Le séjour à l'air libre détermine très rapidement la destruction de quantités très importantes de vitamine. L'action de la lumière devient négligeable dans ce cas.

A) Techniques

Afin d'étudier commodément ces faits nous avons utilisé simultanément les deux techniques suivantes :

1° Nous découpons des fragments identiques de papier filtre qui sont pesés. Puis, en manipulant sous une hotte, en atmosphère d'azote, nous déposons de mêmes quantités de solution de vitamine A à des concentrations différentes sur les fragments de papier filtre.

Nous attendons ainsi en présence d'azote que les solutions soient complètement étalées par capillarité sur le papier. Puis à un instant précis tous les fragments sont placés à l'air libre. A des temps fixés, nous projetons les fragments de papier dans une éprouvette contenant de l'éther de pétrole. Le papier abandonne à ce solvant les produits qui y sont fixés et il nous suffit d'amener la concentration par addition d'éther à une valeur convenable pour permettre une mesure précise de l'absorption ultra-violette.

Toute cette opération, depuis le début, s'est passée dans l'obscurité. Il nous est donc possible, en utilisant notre méthode qui permet de mesurer l'absorption au 1/1000 près de connaître les quantités de vitamine A qui vont être détruites par l'oxydation en fonction du temps et de la concentration initiale ;

2° Les mêmes opérations sont effectuées jusqu'à étalement des solutions de vitamine A sur le papier filtre sous azote. Lorsque celui-ci est terminé nous enfermons rapidement les fragments de papier dans des chambres manométriques de Warburg, chambres qui sont placées à température constante et à l'obscurité.

Les dénivellations obtenues nous permettent de connaître la consommation d'oxygène de nos solutions de vitamine A en fonction du temps et de la concentration.

B) Résultats :

Nous n'indiquerons dans cette note que les résultats qualitatifs que nous avons obtenus.

1° Les deux méthodes nous ont permis de retrouver intégralement les constatations expérimentales précédentes et notamment elles montrent le rôle prépondérant de la concentration ;

2° Elles montrent aussi que lorsqu'on considère deux solutions de vitamine A, l'une de la forme alcool et l'autre de la forme ester (3) à même concentration (50/0) l'allure du phénomène d'oxydation est très différente suivant la forme. Pour la forme alcool, la consommation d'oxygène est immédiatement très rapide, puis décroît progressivement. Pour la forme ester, après un temps d'induction assez prolongé, la consommation s'accélère graduellement. Ces constatations sont confirmées par les mesures spectrophotométriques dans l'ultra-violet, mesures qui montrent une destruction presque immédiate de la forme alcool et au contraire une persistance de l'intégralité de la vitamine A ester pendant un temps assez long.

Dosage des fonctions alcool et phénol ; par

E. RAYMOND et E. BOUVETIER.

Les méthodes de dosage des fonctions alcool et phénol sont nombreuses, mais aucune ne donne pleinement satisfaction dans tous les cas, tant au point de vue de la rapidité que de la précision. Cependant la méthode d'acétylation pyridinée convient parfaitement dans les cas simples.

Récemment Sabetay (*C. R.*, 1936, p. 1164) a proposé une très intéressante méthode, basée sur l'emploi du chlorure de trityle, mais qui convient surtout pour les alcools primaires (différenciation des alcools).

L'un de nous a observé, il y a plus de quinze ans, qu'il était possible de doser volumétriquement le groupe hydroxyle en mesurant le nombre de molécules d'acide chlorhydrique dégagées dans l'action des fonctions hydroxylées sur les chlorures d'acide à très faible tension de vapeur, c'est-à-dire de poids moléculaires suffisamment élevés tel que le chlorure de stéaryle, choisi après en avoir essayé bien d'autres. Nous avons constaté actuellement la généralité de la méthode.

Le dosage se fait très simplement en dissolvant le chlorure de stéaryle, puis le corps hydroxylé dans le tétrachlorure de carbone, ou le benzène, maintenu à l'ébullition dans un appareil de pyrex pourvu d'un réfrigérant latéral. Un courant d'air parfaitement sec, barbotant dans le mélange, entraîne l'acide chlorhydrique et très peu de solvant qui ne gêne pas le dosage.

(3) A. CHEVALLIER et Y. CHORON. Sur l'existence de deux formes chimiques de la vitamine A : l'hémo et l'hépatovitamine A, *C. R. Soc. Biol.*, 1938, 127, 1413.

Cette méthode est très précise et permet d'effectuer simultanément de nombreuses analyses.

Les hydroxyles de l'eau et des acides dégagant également de l'acide chlorhydrique au contact du chlorure d'acide, il est nécessaire que les substances utilisées soient bien sèches, non acides ou d'acidité connue; elles doivent être évidemment solubles dans le tétrachlorure de carbone et le benzène ce qui en exclut les polyols.

On dose ainsi rapidement les alcools primaires (en une heure environ). Les alcools secondaires et surtout les alcools tertiaires et les phénols réagissent plus lentement, le dosage pouvant durer jusqu'à 4 heures dans les cas de certains phénols.

La méthode paraît également s'appliquer aux matières grasses et aux huiles essentielles, mais nous n'avons essayé que deux substances: une matière grasse, l'huile de ricin (dosage une heure) et une huile essentielle, l'essence de géranium. Les résultats ainsi obtenus sont identiques à ceux fournis par les procédés classiques.

Cette méthode de dosage est particulièrement commode lorsqu'on doit effectuer de nombreuses mesures sur des corps de dessiccation facile.

Sur la dialyse des solutions très diluées; par
P. DUBOULOZ, Y. DERRIEN et S. MANDEL.

Nous avons cherché à réaliser un dispositif permettant de suivre la marche de la dialyse des solutions à travers les membranes de collodion, et de mesurer la vitesse de diffusion des différents corps. Un manchon de collodion fermé à une de ses extrémités, est porté à l'autre par un bouchon et un tube capillaire. Il est animé d'un mouvement alternatif d'une amplitude de 2 cm. et d'une fréquence N. A l'intérieur se trouve le liquide à dialyser, et un piston plongeur de verre en forme de cylindre, suspendu par un fil métallique passant à travers le capillaire. Le sac est entouré d'un manchon de verre parcouru par un courant d'eau à p_H déterminé. Plongeur et manchon ont une surface bosselée afin de faciliter la formation du régime tourbillonnaire. On prélève 0,300 cm³ de liquide pendant l'agitation, à des temps déterminés, grâce à un tube de caoutchouc très fin plongeant dans la solution. Cet échantillon est dilué 20 fois et la concentration du corps dissous évaluée à + ou - 0,005 près, par spectrophotométrie ultra-violette, au moyen de l'appareillage de Chevallier et Dubouloz. Avec des substances convenables, la concentration de la solution dans le sac est de l'ordre de quelques dix-millièmes.

On constate que toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse de dialyse croît avec celle de l'agitation évaluée par la fréquence N. A partir de $N = 2$, la variation de vitesse devient inférieure aux erreurs de mesure.

Nous avons examiné dans ces conditions des solutions de deux corps, dont les spectres ont des maxima différents permettant de les doser séparément. Voici les résultats relatifs aux premiers corps examinés, groupés en quatre couples.

A la suite de chaque corps, nous avons donné : son poids moléculaire, la racine de ce nombre, le temps nécessaire pour la concentration diminuée de moitié : le rapport de ces deux derniers nombres.

1^{er} couple (en solution chlorhydrique, $p_H = 2,8$).

Hydroquinone 110 ; 10,5 ; 18,9 ; 1,80.

Strychnine 334 ; 18,3 ; 32,8 ; 1,79.

2^e couple (en solution chlorhydrique, $p_H = 2,0$).

Résorcine 110 ; 10,5 ; 17,5 ; 1,66.

Acide salicylique 137 ; 11,75 ; 20,1 ; 1,71.

3^e couple (en solution neutre, $p^H = 6,8$).

Résorcine 110 ; 10,5 ; 15,2 ; 1,45.

Salicylate de soude 136 + 23 ; 11,7 ; 17,2 ; 1,47.

4^e couple (en solution acide, $p_H = 2,8$).

Hydroquinone 110 ; 10,5 ; 24,4 ; 2,32.

Acétone 58 ; 7,6 ; 18 ; 2,37.

Pour ce dernier couple, les opérations ont dû être faites séparément.

Ces expériences semblent montrer que la vitesse de diffusion des solutions diluées est inversement proportionnelle à la racine du poids moléculaire pour les non-électrolytes, et qu'il faut, pour les électrolyses, considérer seulement l'ion le plus lourd.

Recherches sur la réaction entre les halogénures d'alcoyle et le nitrate d'argent ; par Edouard GAND.

1. A. Tian et E. Gand ont montré (*C. R.*, 1937, **204**, 1811-1813, et (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 1986) qu'en solution aqueuse à la température ordinaire l'iodure d'éthyle pur réagit facilement sur le nitrate d'argent. La réaction, qui est monomoléculaire, est pratiquement terminée en trois heures à 18° C. Elle fournit de l'iodure d'argent, de l'acide nitrique, de l'alcool éthylique et du nitrate d'éthyle. L'étude qualitative, quantitative et cinétique de la réaction a montré qu'elle n'est pas une conséquence de l'hydrolyse de l'ester et qu'il n'est pas non plus possible de l'expliquer d'une façon satisfaisante si l'on suppose que l'ester réagit à l'état moléculaire soit directement, soit après la formation de dérivés ou de complexes, dont l'existence d'ailleurs n'a jamais pu être décelée.

Seule, l'hypothèse d'une dissociation ionique progressive de l'iodure d'éthyle rend parfaitement compte de tous les résultats obtenus. Cette hypothèse trouve un argument d'une exceptionnelle importance dans le fait que les solutions aqueuses d'iodure d'éthyle pur possèdent effectivement une conductivité propre, indépendante de celle de l'eau et de celle que provoque l'hydrolyse. Elle est extrêmement faible. Cependant le calcul montre que la concentration des ions iode qui lui correspond est très suffisante pour assurer la précipitation de l'iodure d'argent.

Un exposé étendu des travaux effectués par l'auteur sur l'ionisation de l'iodure d'éthyle paraîtra prochainement dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*.

2. — Des recherches semblables aux précédentes ont été entreprises sur les solutions aqueuses de bromure d'éthyle, qui réagissent aussi à la température ordinaire sur le nitrate d'argent.

Si l'on mélange une solution argentique et une autre de bromure d'éthyle pur préparée à l'instant même (et dont l'hydrolyse est par conséquent pratiquement nulle) on ne voit d'abord rien pendant vingt à trente secondes, puis un louche apparaît. Il s'épaissit rapidement, et au bout de quelques minutes le précipité a l'aspect habituel du bromure d'argent formé dans les solutions très étendues des bromures métalliques. Il se rassemble ensuite lentement.

L'analyse de la mixture, faite au bout de quelques heures, montre qu'il se forme, avec l'halogénure d'argent, de l'acide nitrique, de l'alcool éthylique et une très petite quantité de nitrate d'éthyle.

Par ailleurs, des essais de mesures de conductivité ont montré que les solutions aqueuses de bromure d'éthyle pur semblent posséder — comme celles d'iodure d'éthyle — une conductivité propre, indépendante de celle du solvant et de celle que leur procure l'hydrolyse.

3. — Les propriétés des solutions aqueuses de bromure d'éthyle paraissent donc semblables à celles des solutions aqueuses de l'iodure d'éthyle. Elles diffèrent toutefois sur le point suivant : la réaction entre le sel d'argent et l'halogénure d'alcoyle est complète dans le cas de l'iodure, mais incomplète dans le cas du bromure d'éthyle.

Des recherches sont actuellement en cours pour déterminer les conditions et la cause de cet équilibre.

Société chimique de France. — Section de Nancy

SEANCE DU 25 JUIN 1939.

Présidence de M. COURTOT, Président.

M. C. HOLTERMANN décrit quelques résultats de l'oxydation du manganèse et du cobalt sous pressions élevées.

Pour réaliser l'oxydation effective de MnO il faut éviter l'agglomération des échantillons : il est d'une part indispensable d'opérer la préparation de MnO (par dissociation du carbonate ou de l'oxalate) à température aussi basse que possible, et d'autre part éviter une oxydation brutale, celle-ci étant fortement exothermique. Observant ces précautions on a établi que le terme limite de la solution solide (dite $Mn_2O_3\alpha$) qui se forme lors de l'oxydation est voisin de $MuO_{1.95-1.96}$, stade facilement obtenu, mais jamais dépassé, même sous 300 atm. Il est impossible de l'envisager

comme un manganate ou un manganite de Mn simple ; c'est probablement MnO_2 impur (néanmoins l'analyse roentgenographique ne révèle aucun oxyde étranger).

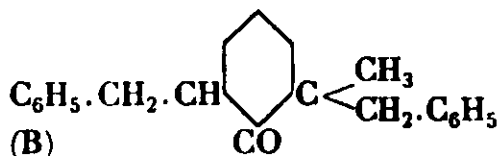
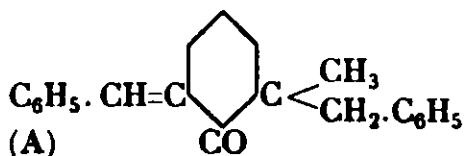
$\text{Mn}_2\text{O}_3(\beta)$ n'est pas susceptible d'être peroxydé, quelle que soit la pression ($\text{Mn}_2\text{O}_3\alpha$ se transforme en $\text{Mn}_2\text{O}_3\beta$ vers 500° , ce qui explique la mauvaise réversibilité de la dissociation de MnO_2 .)- Mn_3O_4 s'oxyde en $\text{Mn}_2\text{O}_3\beta$. L'influence de la température et de la pression dans ces différentes oxydations est étudiée.

L'oxydation de CoO est limitée au stade Co_3O_4 , rigoureusement impossible de dépasser (analogie avec Pb_3O_4). La formation d'oxyde salin, qui empêche l'oxydation de se poursuivre, a lieu déjà à partir de 200° .

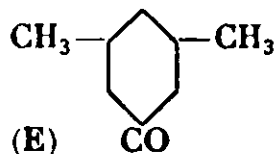
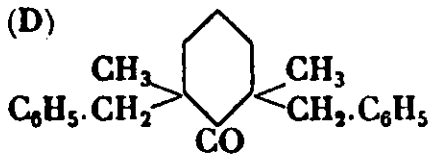
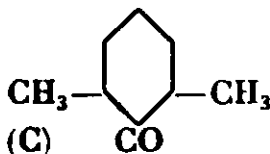
Equilibres entre cyclanones stéréoisomères.

Dans un précédent mémoire (*Bull.*, 1939, 6, 113) M. CORNUBERT et ses collaborateurs ont indiqué qu'il semblait que les phénomènes d'équilibre observés avec des cyclanones stéréoisomères doivent être dus à l'intervention des formes énoliques ; dans ce cas, on doit observer les faits suivants qui ont d'ailleurs été notés :

1° Une cétone trisubstituée en α et α' doit présenter ces phénomènes ; effectivement MM. CORNUBERT et G. MORELLE ont établi que les cétones (B) F. $59-60^\circ$ et F. $108-109^\circ$ formées dans l'hydrogénation au nickel de la cétone (A), se transforment l'une dans l'autre soit par chauffage (à $230-240^\circ$ dans le vide pendant 2 heures) soit sous l'action de réactifs chimiques (ClH , HONa , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) en donnant des équilibres :



2° Une cétone tétrasubstituée en α et α' ne doit plus présenter ces phénomènes ; de fait MM. CORNUBERT et G. MORELLE ont reconnu que les cétones (D) stéréoisomères l'une F. $78-79^\circ$, l'autre liquide, obtenues par dibenzylolation de (C) ne peuvent être transposées l'une dans l'autre sous l'influence de la chaleur (même à $320-330^\circ$ dans l'azote pendant 18 heures) :



3° Une cétone disubstituée en β et β' ne doit pas non plus connaître d'équilibre. Ici un premier argument a été apporté par v. Braun (*Ber.*, 1926, 59, 2008) à propos de la cétone (E) régénérée d'une oxime liquide ; il a montré que cette cétone ne redonne que l'oxime liquide. Aussi MM. CORNUBERT et P. HARTMANN ont-ils fait le même

travail sur la cétone (E) issue de l'oxime solide F. 79° : ils ont observé que cette cétone ne redonne que l'oxime solide ; ceci est en opposition avec ce que l'on note à propos des $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones (C).

M. CORNUBERT tient à faire observer que cette intervention des formes énoliques permet de comprendre encore la transposition de l'acide camphorique (dérivé cis) en acide isocamphorique (isomère trans) sous l'influence de la chaleur ou de divers réactifs (divers auteurs) et la non-transposition de l'acide 3-méthylcamphorique (forme cis) en l'acide iso correspondant dans les mêmes conditions (M^{me} Bredt-Savelsberg *Ber.*, 1932, 65, 1).

Ces recherches se poursuivent.

*Sur un nouveau type de flammes dans la combustion
des mélanges d'hexane et d'air.*

M. E. FRÉLING expose dans cette note deux points particuliers des résultats obtenus dans l'étude des températures d'inflammation des mélanges hexane-air, une vue d'ensemble de ces résultats ayant été donnée dans une communication récente (E. Fréling et Laflitte P. (*C. R.*, 1939, 208, 1905).

Le diagramme pression-température divise le plan en deux régions : une de combustion (flamme froide ou flamme violente) et une de non combustion. De plus, on localise une zone extérieure au domaine de l'inflammation qui est caractérisée par un phénomène de luminescence, observé aux températures inférieures à 440°. Plus la température est élevée, plus la luminescence est intense et plus l'étendue de la zone augmente.

Au-dessus de 440° la combustion normale est très vive pour tous les mélanges mais pour ceux dont la concentration en C_6H_{14} est inférieure à celle du mélange stœchiométrique (2,16 0/0), on observe en plus un nouveau type de flammes, qui correspond à une inflammation à période d'induction très longue, sous basse pression (< 200 mm. Hg) et haute température ($> 620^\circ$). La flamme est bleue et calme, son retard peut atteindre 70 minutes. La courbe qui limite ce domaine présente un minimum très aplati ($dT/dp=0$). La pression au minimum est constante (environ 140 mm. Hg), mais sa température décroît de 620° à 614°, lorsque la teneur en combustible passe de 2 à 1,5 0/0. Les retards sur cette courbe passent par un maximum : ils augmentent lorsque le mélange s'appauvrit en C_6H_{14} .

Si, on décrit une ligne isotherme, on passe de la région (I) des flammes violentes à la région (II) des flammes calmes par une courbe qui limite nettement les domaines des deux flammes : pour les points voisins de cette courbe situé en (I) le retard est de 1 à 2 secondes, pour ceux en (II) le retard est de l'ordre de 10 secondes. Dans le domaine (II), le retard croît très rapidement lorsque la pression diminue. Si, on se déplace sur une ligne isobare, les faits sont analogues à ceux rencontrés sur l'isotherme. Au point d'intersection des courbes : flamme violente — flamme calme et flamme

calme — région de non combustion, on observe les deux flammes : l'une violente (retard d'environ 2 secondes) et l'autre calme à long retard (environ 10 secondes).

Bismuthoperiodates, par MALAPRADE.

I. — L'hydroxyde de bismuth se dissout dans les solutions aqueuses de periodate bipotassique $\text{IO}_6\text{H}_3\text{K}_2$, additionnées d'un léger excès de potasse : la saturation est atteinte quand la solution renferme 1 Bi^{III} pour 1 I^{VII} .

Par concentration de ces solutions, on a pu obtenir un bismuthoperiodate solide de composition :

$\text{Bi}^{\text{III}} : \text{I}^{\text{VII}} : \text{K} = 1 : 1 : 2$, et qui perd en quelques jours la faculté de se redissoudre dans les solutions alcalines.

Les solutions non saturées, où I/Bi est > 1 , renfermant donc un excès de periodate, laissent rapidement déposer dès qu'on les porte vers 60° un précipité cristallin en paillettes blanches, ayant la composition :

$\text{Bi}^{\text{III}} : \text{I}^{\text{VII}} : \text{K} = 1 : 1 : 1,5 \text{ à } 1,7$ qui est insoluble dans les solutions alcalines, et se différencie donc du composé existant dans les solutions saturées.

II. — L'oxydation des solutions alcalines saturées, par le chlore ou le persulfate de potassium, conduit à la précipitation de bismuthate ou de pentoxyde de bismuth, malheureusement toujours plus ou moins souillé de periodate, par suite de la coprecipitation inévitable du bismuthoperiodate insoluble. L'analyse d'un tel mélange donne effectivement comme composition en at. gr.

$a \text{ I}^{\text{VII}}$, $b \text{ Bi}$ et $c \text{ O actif}$, qui se décompose en bismuthoperiodate a (I^{VII} , 4 O, Bi^{III}) et en pentoxyde :

$(b-a)\text{Bi}, (c-4a)\text{O actif}$. $\frac{c-4a}{b-a}$ oscille effectivement entre 1 et 1,06.

*Sur les dosages colorimétriques, par P. DONZELOT
et G. MOUGENOT.*

Le problème de la colorimétrie consiste à déterminer la concentration d'une substance colorée ; ou bien, à déterminer la concentration d'une substance susceptible de développer une coloration quand on y ajoute un réactif convenable. Il se ramène à tracer une courbe reliant les indications de l'appareil de mesure, et la concentration.

Les auteurs, ayant limité les possibilités de la colorimétrie visuelle, ont été amenés à construire un photolorimètre à cellules photoélectriques. Ils justifient le choix, pour le problème envisagé, de cellules à couche d'arrêt, en montrant d'ailleurs que des mesures très précises exigeant une erreur relative inférieure au $1/200^\circ$, nécessitent des cellules photoémissoires à vide. L'examen des différents montages les conduit à utiliser un montage à courant équilibré, et compensé. L'ensemble réalisé, où l'appareil de sortie est

un galvanomètre Moll, est sensible, stable et fidèle, la lampe source étant alimentée par des accumulateurs. Une étude systématique de l'action des différents paramètres montre qu'on peut se placer dans des conditions parfaitement définies de sensibilité. Les mesures se font par une méthode de zéro : il s'agit, en somme, d'une double pesée.

L'application de ces mesures a été faite à deux cas particuliers :

a) Le dosage du chrome dans les aciers. Les différentes méthodes étudiées permettent de conclure que la plus avantageuse des méthodes d'attaque et d'oxydation est celle utilisant l'acide perchlorique, méthode préconisée par le laboratoire Travers depuis de nombreuses années (J. Silice, Diplôme d'études supérieures, 1932). Jusqu'à 1,21 0/0 de chrome, la loi de Beer est suivie rigoureusement.

b) Le dosage des nitrites dans les eaux naturelles. Ce dosage est basé sur la coloration que donnent les nitrites en présence de l'acide sulfanilique et de l' α -naphtylamine. Il se forme un diazoïque de couleur rose. La courbe d'étalonnage de l'appareil est une droite, tant que la teneur en nitrites ne dépasse pas 10 milligrammes au litre. Il a été vérifié que les anions et les cations existant habituellement dans les eaux naturelles ne perturbaient pas la mesure. On a ainsi pu suivre l'évolution des nitrites dans des eaux résiduaires, déversées en rivière.

L'absorption des verres d'optique, par P. DONZELOT
et A. GRIZOU.

De nombreux verres protecteurs, offerts par le commerce, ont été étudiés. A de tels verres, on demande d'absorber les radiations lumineuses pouvant amener des troubles graves ; par ailleurs, on leur demande souvent également d'atténuer l'éclat trop vif des objets qu'éclaire le soleil d'été.

Les spectres d'absorption de 15 verres ont été tracés, dans l'ultra violet et dans le visible. On a essayé de dégager des directives permettant d'apprécier, des deux points de vue ci-dessus énoncés, les verres protecteurs.

La présence de fort peu d'oxyde de fer ou d'oxyde de titane limite la transparence dans l'ultra-violet ; il est relativement facile d'obtenir de bons verres du point de vue ultra-violet. Quant à leur transparence dans le visible, une expérimentation physiologique et physique semble montrer que des verres « agréables » sont caractérisés par : a) une transparence marquée dans le rouge ; b) une transparence suffisante dans le bleu ; c) une transparence atténuée dans le jaune. Quant à la transmission globale en lumière blanche, étudiée avec un récepteur thermoélectrique, elle était, pour les verres « agréables », de l'ordre de 40 0/0 au moins. De tels verres ne modifient pas l'acuité visuelle, telle qu'elle est habituellement définie.

Société chimique de France. Section de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE DU 30 JUIN 1939.

Présidence de M. CORDIER, Président.

Conférence de M. L. BERGMANN, Docteur ès Sciences, Ingénieur-chimiste, expert.

« La législation concernant les fraudes et les moyens officiels permettant de déceler les falsifications. »

Cette conférence, très documentée et illustrée par des exemples nombreux et sélectionnés, a été suivie avec beaucoup d'intérêt et a été très appréciée et applaudie par l'assistance.

Communication de M. D. BRONSTEIN.

« Synthèse de carbures paraffiniques supérieurs. »

L'auteur a effectué une série d'études comparatives en vue d'élaborer une méthode de synthèse pratique d'hydrocarbures du type $R-CH(CH_3)-R'$. Les méthodes courantes de synthèse sont en effet inapplicables pour les termes supérieurs, les réactions parasites diminuent le rendement et rendent trop pénible la purification des produits.

Les méthodes suivantes ont été essayées :

1) Action d'un dérivé magnésien sur l'acétate d'éthyle et hydrogénation du carbinol obtenu par le phosphore et l'acide iodhydrique; on aboutit à un mélange de carbure ramifié et de carbure linéaire résultant de la duplication du réactif de Grignard.

2) Préparation d'un acide acétique disubstitué par synthèse malonique puis hydrogénation; il se forme en majeure partie le carbure linéaire, résultant d'une décarboxylation de l'acide.

3) Préparation d'une cétone symétrique à partir de l'acide, puis action du bromure de méthylmagnésium et hydrogénation du carbinol obtenu.

4) Préparation d'un alcoylacétate d'éthyle, condensation du dérivé sodé de celui-ci en milieu étheré avec un chlorure d'acide; l'éther β -dicétonique résultant est hydrolysé et donne, avec de bons rendements, une cétone linéaire asymétrique que l'on transforme en carbure par action du bromure de méthylmagnésium et hydrogénation du carbinol ainsi obtenu.

Les corps suivants ont été préparés (les nombres entre parenthèses indiquent les numéros des synthèses).

(1) Méthy-13-pentacosane $(C_{12}H_{25})_2 = CH.CH_3$
Eb = $24^{\circ}, 5-25^{\circ}$ Rendement = env. 90/0.

(2) Méthyl-12-octacosane $C_{11}H_{23}.CH(CH_3).C_{16}H_{33}$
liquide, F. $12^{\circ}-13^{\circ}$ Rendement = env. 50/0.

- (3) Méthyl-16-hentriacontane $(C_{15}H_{31})_2=CH.CH_3$
 $F. = 41^{\circ}, 5-42^{\circ}$ Rendement = env. 15 0/0.
- (4) Méthyl-8-pentacosone $C_7H_{15}.CH(CH_3).C_{17}H_{35}$
 lipide, $F. = 6^{\circ}-8^{\circ}$; Rendement = env. 12 0/0.
- Méthyl-2-hentriacontane $C_{29}H_{59}.CH(CH_3)_2$
 $F. = 60^{\circ}-61^{\circ}$; Rendement = env. 12 0/0.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

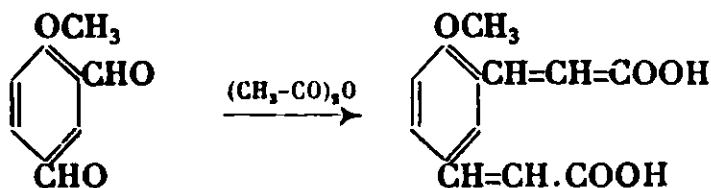
SÉANCE DU 8 JUILLET 1939.

Présidence de M. QUELET, Président.

Quelques dérivés du diméthylal-2.4-anisol, par M. A. ANGLADE.

Le diméthylal-2.4-anisol ne réagit pas sur les organo-halogénomagnésiens, ni à la température d'ébullition de l'éther, ni à celle du toluène.

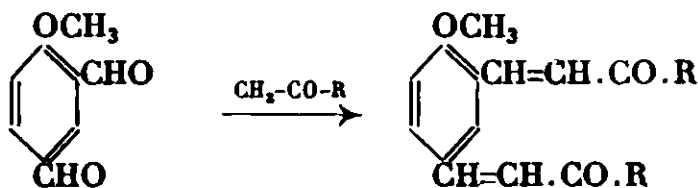
Par contre il se prête assez bien aux réactions de Perkin. Il se condense avec l'anhydride acétique pour donner le dipropényloïque-2.4-anisol :



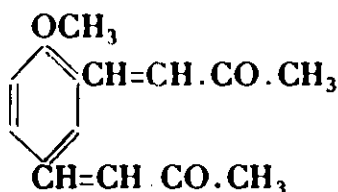
avec un rendement de 85 0/0. Ce diacide est un solide jaunâtre : $F. 249-250^{\circ}$.

L'existence des doubles liaisons est mise en évidence par l'ozonisation qui conduit au diméthylal-2.4-anisol, caractérisé par son point de fusion et sa semi-carbazone.

De même ce dialdéhyde se condense avec les cétones du type $\text{CH}_3\text{.CO.R}$.



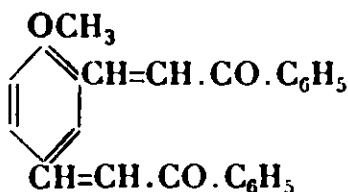
Avec l'acétone et l'acétophénone, on obtient respectivement : Le bis-(α -acétyl-vinyl)-2.4-anisol :



avec un rendement de 45 0/0. Ce corps est un solide cristallisé en aiguilles (acétone) légèrement jaunes : F. 114°.

L'oxime est cristallisée en aiguilles (alcool) : F. (instantané) : F. 210°.

Et le bis-(ω -benzoyl-vinyl)-2.4-anisol :



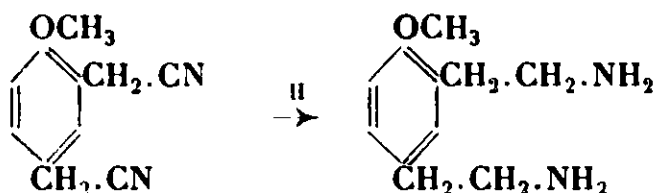
avec un rendement de 50 0/0. C'est un corps solide cristallisé en gros prismes jaunes (acétone) : F. 133°.

La semi-carbazone fond avec décomposition : F. (instantané) : 195°.

Les doubles liaisons de ces deux corps sont mises en évidence par l'ozonisation qui conduit au diméthylal-2.4-anisol caractérisé comme précédemment.

Synthèse du di-(amino-2.4-éthyl)-2.4-anisol, par M. ANGLADE.

Cette amine s'obtient par hydrogénation du diéthylnitrile-2.4-anisol.



L'hydrogénation catalytique avec le nickel de Raney conduit à une résinification complète de la matière. Ce résultat expliqué par la formation d'amine secondaire. Avec le platine d'Adamus en milieu acétique, l'hydrogénation n'a pas lieu, même sous pression.

Par contre l'hydrogénation par le sodium et l'alcool absolu conduit au résultat désiré avec un rendement de 25 0/0.

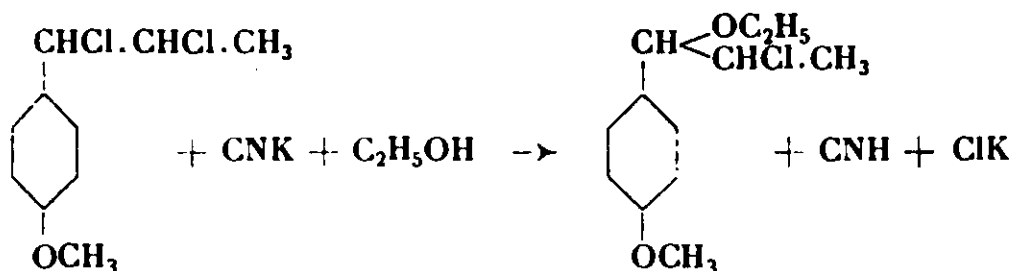
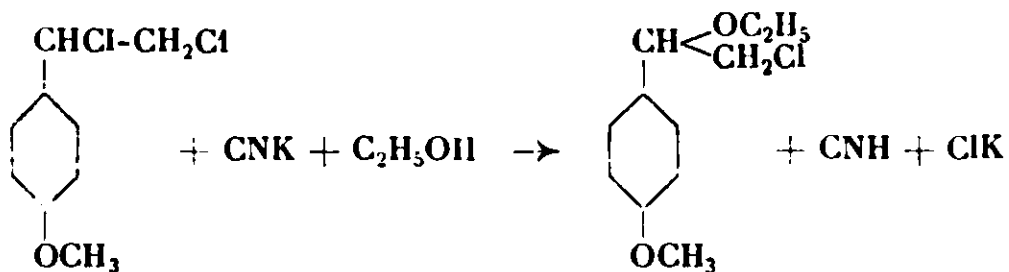
Cette diamine est cristallisée en aiguilles : F. (instantané) : 98°. Pour son chlorhydrate : F. (instantané) : 123-124°.

Action de l'alcool éthylique en présence de cyanure de potassium sur le p-méthoxy- α,β -dichloro-éthylbenzène et sur le p-méthoxy- α,β -dichloro-propylbenzène, par MM. R. QUELET, J. ALLARD et J. DUCASSE.

Lorsqu'on fait réagir à l'ébullition le cyanure de potassium en

solution hydro-alcoolique sur le *p*-méthoxy- α,β -dichloro-éthylbenzène, et sur le *p*-méthoxy- α,β -dichloro-propylbenzène, on n'obtient pas les dinitriles correspondants. L'atome de chlore le plus mobile, placé en α sur la chaîne latérale est remplacé par le radical OC_2H_5 , tandis que le chlore placé en β est inattaqué. La réaction est très vive, fortement exothermique aussitôt amorcée elle s'effectue avec un bon rendement.

Les réactions obtenues sont les suivantes :



Le cyanure de potassium ne sert qu'à fixer l'acide chlorhydrique libéré. Ces faits rappellent ceux déjà signalés dans la cyanuration en milieu alcoolique du chlorure d'anisyle et de ses homologues. (Ducasse, Thèse Paris, 1937).

Nous avons ainsi obtenu :

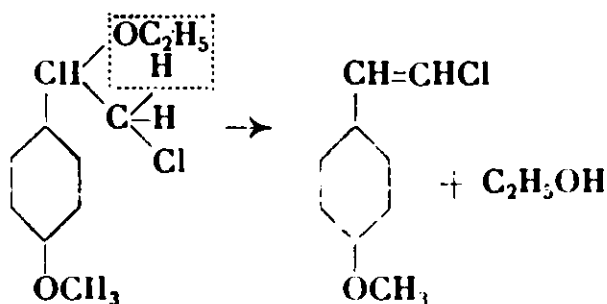
1° Le *p*-méthoxy-(α -éthoxy- β -chloro-éthyl)-benzène, liquide, Eb_{16} : 146-148°, $n_D^{20} = 1,5220$, $d_4^{20} = 1,127$.

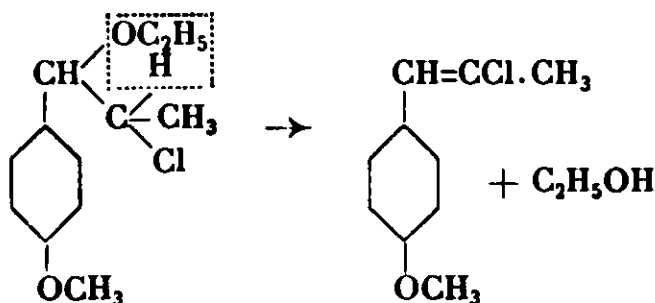
Cl 0/0 trouvé : 16,80 ; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$: 16,55 ;

2° Le *p*-méthoxy-(α -éthoxy- β -chloro-propyl)-benzène, liquide, Eb_{16} : 151-152°, $n_D^{20} = 1,5210$, $d_4^{20} = 1,107$.

Cl 0/0 trouvé : 16,00 ; calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$: 15,50.

La constitution de ces 2 composés est vérifiée par les résultats de la pyrolyse. Leur distillation sous la pression atmosphérique avec entraînement par CO_2 provoque le départ d'une molécule d'alcool éthylique et la formation du chlorure β -éthylénique correspondant suivant les réactions :





Ces chlorures β -éthyléniques déjà préparés par nous par action de la pyridine sur les dichlorures- α, β correspondants sont les suivants :

- 1° Le *p*-méthoxy- β -chloro-styrolène, F. 32° ;
- 2° Le β -chloro-anéthol, $\text{Eb}_{17} : 143^\circ$, $d_4^{19} = 1,130$, $n_D^{19} = 1,5690$.

Formation et réduction de l'acide acétique pendant la fermentation alcoolique en anaérobiose, par MM. J. RIBÉRAU-GAYON et E. PEYNAUD.

A p_H 3 ou 4, l'acide acétique, produit secondaire constant de la fermentation alcoolique, est formé en presque totalité par la fermentation des premiers 50 grammes de glucides. Si on opère dans des conditions d'anaérobiose stricte, on peut assister, avec certaines levures, à une diminution de l'acidité volatile dès que la moitié du sucre a disparu. Lorsque la fermentation est provoquée dans un milieu qui contient déjà de l'acide acétique, une dizaine de millimolécules par exemple, on observe, et dès le début de la fermentation, non pas une formation, mais une diminution importante de l'acide acétique.

Ces diminutions, qui varient beaucoup d'une levure à l'autre, sont dues à la réduction de l'acide acétique en éthanol au cours de la fermentation. Plusieurs faits concordants laissent supposer que l'acide acétique, et à des degrés divers les autres monoacides simples, se comportent comme des accepteurs d'hydrogène :

1° Le calcul approximatif du bilan de la fermentation en présence de doses élevées de cet acide (expérience de Ventre) indique dans la formation de l'éthanol une plus value qu'il faut attribuer à la formation d'alcool à partir de l'acide acétique ;

2° Après fermentation en présence de monoacides supérieurs, on retrouve nettement dans le distillat du liquide fermenté la réaction des alcools supérieurs ;

3° Il existe, lorsqu'on examine des levures isolées de vins de diverses origines, une relation constante entre le pouvoir réducteur de la levure (r_H qu'elle impose au milieu) et la diminution que subit l'acide acétique formé par voie physiologique ou ajouté au moût. On peut faire varier parallèlement le r_H et la diminution de l'acide acétique par addition de cystéine ou de Cu II .

L'acide acétique provient de la dismutation de l'éthanal : si on bloque l'éthanal dans une fermentation à p_H 6,5 ou même à p_H 4,0 (milieu très tamponné) par le dimédon, l'acidité volatile formée

est extrêmement faible. La réduction de l'acide acétique ajouté initialement au moût est particulièrement élevée en présence de ce réactif.

Action du magnésium sur le bromo-5-méthoxy-2-toluène,
par Marcel PATY.

Le bromo-5-méthoxy-2-toluène s'obtient par réduction du bromo-5-méthoxy-2- α -chlorotoluène mélangé à de l'alcool méthylique auquel on ajoute une petite quantité d'acide acétique cristallisable et un peu de poudre de zinc : le rendement est de 86 0/0. Il se présente en lamelles (de l'alcool), F. 66°.

Le brome nucléaire de ce corps peut être facilement enlevé par hydrogénation en présence de nickel de Raney et de potasse : la réaction est si rapide qu'elle a lieu presque entièrement pendant le balayage de l'appareil ; on obtient ainsi quantitativement l'ortho-crésolate de méthyle.

Le magnésien du bromo-5-méthoxy-2-toluène se fait facilement : il suffit d'entraîner la réaction par un cristal d'iode ou une goutte de brome : le rendement est de l'ordre de 83 0/0 ; il a été déterminé par l'hydrolyse conduisant à l'ortho-crésolate de méthyle, et par la carbonatation qui donne l'acide méthoxy-4-méthyl-3-benzolique, $C_9H_{10}O_3$: aiguilles (de l'eau), F. 192-193°.

Hydrogénation du nitrile bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique,
par Marcel PATY.

Dans une précédente communication (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1276), j'avais indiqué que le nitrile bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique, hydrogéné par le sodium et l'alcool absolu, donnait avec un rendement faible la méthoxy-2- β -phényl-éthylamine, $C_9H_{13}ON$ (liquide huileux, Eb. : 236-237°, 5, $n_D^{25} = 1,5222$). Si l'on traite la solution hydro-alcoolique par ClH , on obtient, à côté du chlorhydrate de cette amine (lamelles, de l'alcool, F. 139-140°), une forte proportion de $ClNH_4$. Ce procédé est donc trop brutal, et il y a destruction d'une portion importante des corps mis en réaction.

Au contraire, l'hydrogénation en présence de nickel de Raney m'a permis d'obtenir dans de bonnes conditions l'amine cherchée, et de déterminer les circonstances les plus favorables à l'hydrogénation des nitriles de ce genre.

Contrairement à ce qu'avait conclu H. Adkins qui jugeait nécessaire d'opérer à des températures comprises entre 100 et 150° et sous de fortes pressions, la transformation du nitrile en amine primaire se fait quantitativement dans le cas de l'acétonitrile et du cyanure de benzyle, sous la pression ordinaire et à la température du laboratoire. Pour le nitrile bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique, la facilité d'hydrogénation de la triple liaison $C \equiv N$ est nettement réduite ; et voici les résultats que j'ai obtenus :

a) Sous la pression et à la température ordinaires, le nitrile fixe très lentement l'hydrogène (l'opération dure 5 heures pour 1/20 de

molécule), et il se produit des réactions secondaires, vraisemblablement des enlèvements plus ou moins complets de la chaîne latérale.

b) Sous la pression ordinaire et à $t = 50-60^\circ$, la réaction est plus rapide (1 heure pour 1/20 de molécule); mais l'on obtient surtout de l'amine secondaire, la di-(bromo-5-méthoxy-2.β-phényl)-éthylamine, $C_{18}H_{21}O_2NBr_2$, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool: aiguilles, F. 131-132°. Son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, et cristallise de l'eau en aiguilles fines, F. 202-203°.

c) A la température ordinaire et sous des pressions supérieures à 70 kg./cm², la réaction est lente (1/6 du nitrile est hydrogéné en 1 heure), mais donne exclusivement l'amine primaire, la bromo-5-méthoxy-2.β-éthylamine, $C_9H_{12}ONBr$: très soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther, cristallise du mélange alcool-éther en aiguilles, F. 74-75°. Chlorhydrate: aiguilles, très solubles dans l'eau cristallise du mélange alcool-éther, F. 191-192°.

d) A $t = 50-60^\circ$, et sous des pressions supérieures à 70 kg./cm², la fixation d'hydrogène est un peu plus rapide (elle est pratiquement achevée au bout de 5 heures) et donne encore uniquement l'amine primaire.

e) Enfin, sous la pression ordinaire et à la température du laboratoire, mais en présence de potasse, l'hydrogénation est très rapide (1 heure 1/4 pour 1/5 de molécule) et donne à la fois l'amine primaire et l'amine secondaire symétrique sans brome (chlorhydrate: lamelles de l'alcool, F. 153-155°).

A 130-140°, et sous une pression de 50 kg./cm², l'hydrogénation de 1/10 de molécule de nitrile est achevée en 1 heure; mais les produits obtenus en essayant de faire le chlorhydrate sont mêlés de résine dont on ne peut pas les séparer.

Action des magnésiens sur l'aldéhyde bromo-5-méthoxy-2-benzotique, par Marcel PATY.

Bien que l'aldéhyde bromo-5-méthoxy-2-benzotique soit peu soluble dans l'éther, il réagit facilement sur les magnésiens: il suffit de l'ajouter à l'état solide à la solution étherée de l'organomagnésien traité, en ayant soin de refroidir le ballon par un mélange de glace et de sel; on agite énergiquement pendant une heure ou deux, puis on laisse en contact pendant 24 heures. Le précipité caillebotteux jaune obtenu est alors hydrolysé. J'ai pu ainsi préparer les alcools secondaires suivants:

Le bromo-5-méthoxy-2.α-hydroxy-éthyl-benzène, $C_9H_{11}O_2Br$, et le bromo-5-méthoxy-2.α-hydroxy-propyl-benzène, $C_{10}H_{13}O_2Br$. Très solubles dans tous les solvants organiques, et complètement insolubles dans l'eau froide, ils sont très difficiles à purifier par cristallisation. Ils cristallisent de l'alcool dilué en aiguilles, F. 62-63°, et F. 67-68°. Leurs *phényluréthanes*, obtenues par la méthode de Vallée, cristallisent en aiguilles, F. 114-115°, et F. 120-121°.

Hydrogénés en présence de nickel de Baney et de potasse, ils perdent leur brome en donnant:

L'*o*-méthoxy- α -hydroxy-éthyl-benzène, $C_9H_{12}O_2$, liquide huileux, Eb_{16} : 127-128°, $n_D^{20} = 1,5400$, $d_4^{20} = 1,113$. Phényluréthane: aiguilles (de l'alcool) F. 103-104°;

et l'*o*-méthoxy- α -hydroxy-propyl-benzène, $C_{10}H_{14}O_2$, liquide huileux, Eb_{15} : 132-133°, $n_D^{20} = 1,5335$, $d_4^{20} = 1,068$. Phényluréthane: aiguilles (de l'alcool), F. 109-110°.

Déshydratation. — Ces alcools secondaires peuvent subir deux sortes de déshydratation:

a) Quand on les distille, même sous pression réduite, il y a perte d'une molécule d'eau par molécule d'alcool, ce qui conduit à des composés à chaîne éthylénique: le bromo-5-méthoxy-2. α -hydroxy-propyl-benzène donne ainsi le bromo-5-méthoxy-2. Δ_1 -propényl-benzène, Eb_{16} : 157-159°, aiguilles fines (de l'alcool dilué), F. 57-58°. Par ozonolyse, il conduit à l'aldéhyde bromo-5-méthoxy-2-benzolique.

b) L'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'alcool secondaire peut être réalisée soit en traitant à la température ordinaire les alcools secondaires par une petite quantité d'un déshydratant (P_2O_5 par exemple), soit en ajoutant quelques gouttes d'une solution concentrée de ClH à une solution étherée de l'alcool, tout comme pour les alcools méthoxy-benzyliques: on arrive ainsi aux éthers-oxydes symétriques, qui se produisent aussi directement dans l'action des magnésiens sur l'aldéhyde si l'on ne refroidit pas suffisamment le ballon où l'on opère. J'ai ainsi préparé les éthers-oxydes symétriques: $C_{18}H_{20}O_3Br_2$, aiguilles (de l'alcool méthylique), F. 117-118°; et $C_{20}H_{24}O_3Br_2$, aiguilles (de l'alcool éthylique), F. 123-124°.

Société chimique de France (Section de Montpellier)

SÉANCE DU 8 JUILLET 1939.

La séance est ouverte par M. CANALS, *président*, qui félicite MM. Monnier et Granger nouvellement reçus à l'Agrégation, et évoque la manifestation du 27 juin en l'honneur de M. le doyen ASTRUC.

Les communications suivantes sont ensuite présentées.

Spectres Raman des poudres cristallines. Hydrates.

E. CANALS et H. COLLET ont poursuivi les recherches sur les spectres Raman des cristaux hydratés commencées par l'un d'eux. Ils ont étudié dans la région $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ les bandes Raman fournies par des sels pouvant présenter des degrés divers d'hydratation:

Voici les résultats obtenus:

Sulfate de magnésium (orthorhombique), 7 aq.	Bande de 3184 à 3548 avec maxima à 3230, 3322, 3404, 3481.
Sulfate de magnésium (monoclinique), 6 aq....	Bande de 3192 à 3910 avec maxima à 3233, 3439, 3618, 3850.
Sulfate de magnésium (monoclinique), 1 aq....	Bande de 3094, à 3900 avec maxima à 3094 (?) 3164 (?), 3279, 3462 à 3551, 3685.
Phosphate disodique (monoclinique), 12 aq....	Bande de 3188 à 3561 avec maxima à 3188, 3403, 3530.
Phosphate disodique (monoclinique), 7 aq.....	Bande de 3238 à 3484 avec maxima à 3238, 3316, 3455, 3574.
Phosphate disodique, 2 aq.....	Bande de 3248 à 3725 avec maxima à 3270, 3430, 3725.
Sulfate de cuivre (triclinique), 5 aq.....	Bande de 3187 à 3484 avec maxima à 3187, 3351, 3484.
Sulfate de cuivre (monoclinique), 3 aq.....	Bande de 3205 à 3787 avec maxima à 3205, 3360, 3475, 3787.

Les résultats sont donnés en nombres d'ondes par centimètre.

Ainsi le même sel, mais diversement hydraté, donne pour chaque hydrate un spectre Raman de l'eau de cristallisation différent, même dans le cas où le sel conserve dans la déshydratation la même forme cristalline.

Un dessin des spectres montre nettement que les bandes Raman, pour un sel donné, sont d'autant plus étalées que le nombre de molécules d'eau est plus petit.

Tout comme dans les résultats précédemment obtenus, la bande de la région 3400 cm^{-1} est celle qui apparaît la première et avec le plus d'intensité. Pour le phosphate disodique en particulier cette bande diminue de fréquence avec le nombre de molécules d'eau.

Coefficient tampon des vins.

E. CANALS et M^{lle} P. VERGNES ont déterminé la valeur du coefficient tampon $t = \frac{\Delta_m}{\Delta p_H}$ (Δ_m étant la quantité d'acide ou de base nécessaire pour produire une variation Δp_H du p_H) au cours de la neutralisation des vins.

Les courbes de neutralisation $p_H = f(m)$, déterminées électrométriquement sont en forme de S.

Entre les p_H 2,9 et 5, la courbe présente plusieurs points d'inflexion à tangente horizontale pour lesquels t prend des valeurs élevées.

Entre les p_H 5 et 9, se place une partie sensiblement rectiligne et l'on trouve une valeur minimum de t , et entre 9 et 12,6, la courbe s'incurve vers les abscisses.

Le point à tangente verticale, sur la partie rectiligne de la courbe, correspond au point de saturation totale de l'acidité du vin : c'est le point d'équivalence.

Avec des échantillons de vin, ce point est situé entre 8,4 et 8,8, c'est-à-dire bien au delà de la neutralité ionique, $p_H = 7$, des solutions. Le dosage habituel de l'acidité totale des vins à la phénolphtaléine donne le virage sensiblement au point d'équivalence du vin analysé.

Les points d'inflexion à tangente horizontale de la première partie de la courbe se trouvent aux p_H : 4,05 et 4,46. Ce sont là les p_K

des acidités secondes des acides tartrique et malique. On trouve encore parfois un autre point d'inflexion à p_H 4,80, qui correspond à p_K de l'acide acétique.

Les auteurs se sont occupés particulièrement du p_H 4,05 des vins. Ils ont pu établir une relation directe entre l'acide tartrique total d'un vin et le nombre de cm^3 de $HONa$ N/10 nécessaire pour amener le vin analysé à ce p_a .

Ils en ont déduit deux méthodes simples et précises, l'une électrométrique, l'autre chromométrique, de dosage de l'acide tartrique des vins, colorés ou non, secs ou doux.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

Sur les méthyl-1-cyclohexylamines-3 actives;
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'oxyde de zinc et en milieu alcoolique sur la méthyl-1-cyclohexanone-3 active conduit à l'oxime demeurant facilement en surfusion : $Eb_3 : 101^\circ$; $d_{20} = 1,000$; $[\alpha]_{589} = -47^\circ,20$.

Hydrogénée par le sodium en présence d'alcool, elle donne naissance aux méthyl-1-cyclohexylamines-3, dont l'un des isomères est facilement séparé par cristallisation fractionnée du tartrate acide droit dans l'alcool à 85° (F. $183-184^\circ$; $[\alpha]_{546} = +17^\circ,07$. La base, régénérée de son sel a pour constantes : $Eb_{760} : 143^\circ$; $n_D^{25} = 1,44957$; $d_{25} = 0,8434$; $[\alpha]_{546} = -2^\circ,65$; $[\alpha]_{579} = -2^\circ,37$; $[\alpha]_{546} = -2^\circ,41$ (en solution alcoolique à 5 0/0), et fournit un dérivé benzoylé : F. $155-156^\circ$; $[\alpha]_{546} = -24^\circ,60$; $[\alpha]_{579} = -21^\circ,48$ (solution alcoolique à 4 0/0). La structure spatiale de cette base a été établie par action du nitrite de sodium en milieu acide et transformation en méthyl-1-cyclohexanol-3.: $[\alpha]_{546} = -9^\circ,04$; $[\alpha]_{579} = -8^\circ,10$; phényluréthane F. 90° , qui correspond à l'isomère *cis*.

L'hydrogénation de l'oxime active en présence de platine et en milieu acétique conduit à une petite quantité d'amine primaire dont le tartrate cristallise dans l'alcool; mais la majeure partie du produit obtenu est constituée par la bis-(méthyl-1-cyclohexyl-3) amine : $Eb_{760} = 265^\circ$; $n_D^{25} = 1,47520$; $d_{25} = 0,890$; $[\alpha]_{546} = -19^\circ,5$; $[\alpha]_{579} = -17^\circ,6$.

Sur les acides méthyl-1-cyclohexène- Δ_3 -isopropioniques-3
et méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_{3,8}$ -isopropioniques-3 actifs;
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Le bromo-2-propionate d'éthyle se condense facilement avec la méthyl-1-cyclohexanone-3 active en milieu benzénique anhydre et en présence de zinc (Wallach, *Ann.*, 1906, 347, 316), pour donner le méthyl-1-cyclohexanoï-3-isopropionate-3 d'éthyle actif.

Cet ester, facilement déshydraté par chauffage, ne peut être isolé à l'état pur, mais permet d'obtenir des composés éthyléniques, après élimination d'une molécule d'eau.

Lorsque la déshydratation provient du chauffage de celui-ci avec

le sulfate acide de potassium, on obtient le méthyl-1-cyclohexène- Δ_3 -isopropionate-3 d'éthyle. L'acide méthyl-1-cyclohexène- Δ_3 -isopropionique-3 actif, qui résulte de la saponification, conduit à l'ester méthylique; l'activité optique de ces composés se rapproche de celle de l'acide méthyl-1-cyclohexène- Δ_3 -acétique-3 et de ses esters (*Bull. Soc. Chim.*, Montpellier, mars 1939) :

	Eb ₂₇	n_D^{25}	d_{25}	$(\alpha)_{546}$	$(\alpha)_{579}$	$(M)_{546}$
Acide méthyl-1-cyclohexène- Δ_3 -isopropionique-3.....		1,47852	1,0009	+ 78°,71	+ 68°,68	+ 132°,20
Méthyl-1-cyclohexène- Δ_3 -isopropionate-3 de méthyle.....	114°	1,46225	0,9638	+ 60°,67	+ 60°,81	+ 126°,80
Méthyl-1-cyclohexène- Δ_3 -isopropionate-3 d'éthyle.....	125°	1,45797	0,9425	+ 63°,27	+ 55°,50	+ 124°,00

Si l'ester est déshydraté à l'aide de l'anhydride acétique il se forme également une quantité importante de méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_{3,8}$ -isopropionate-3 d'éthyle que l'on sépare par distillation : Eb₂₇ : 131-132°; $n_D^{25} = 1,4673$; $d_{25} = 0,9570$; $[\alpha]_{546} = -12°,77$; $[\alpha]_{579} = -10°,86$. L'acide correspondant ne peut toutefois être préparé, car la saponification provoque un déplacement de la double liaison.

Le méthyl-1-éthylène-3-cyclohexane actif résultant du chauffage de l'acide-alcool issu de la saponification de l'ester éthylique, présente les constantes suivantes : Eb₇₆₀ : 152°; $n_D^{25} = 1,4572$; $d_{25} = 0,8208$; $[\alpha]_{546} = -58°,52$; $[\alpha]_{575} = -51°,17$.

Sur l'acide méthyl-1-cyclohexane-isopropionique-3 actif.

L'aldéhyde et l'alcool correspondants:

par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

L'hydrogénation catalytique par le platine en milieu acétique du méthyl-1-cyclohexène- Δ_3 -isopropionate-3 d'éthyle actif conduit au méthyl-1-cyclohexane-isopropionate-3 d'éthyle. Cet ester, saponifié par la potasse alcoolique, permet d'obtenir l'acide qui est ensuite distillé sous pression réduite et dont les esters méthylique et propylique ont été ensuite préparés :

	Eb ₇₆₀	n_D^{25}	d_{25}	$(\alpha)_{546}$	$(\alpha)_{579}$	$(M)_{546}$
Acide méthyl-1-cyclohexane isopropionique-3.....		1,46491	0,9906	- 1°,95	- 1°,69	- 2°,31
Méthyl-1-cyclohexane-isopropionate-3 de méthyle.....	217°	1,44927	0,9409	- 2°,83	- 2°,14	- 5°,20
Méthyl-1-cyclohexane-isopropionate-3 d'éthyle.....	227°	1,44656	0,9265	- 2°,54	- 2°,28	- 5°,21
Méthyl-1-cyclohexane-isopropionate-3 de propyle.....	235°	1,44856	0,9206	- 2°,53	- 2°,20	- 5°,36

Ce sont des composés peu actifs, rappelant l'acide méthyl-1-cyclohexanecarbonique-3, l'acide méthyl-1-cyclohexaneacétique-3, et leurs esters.

Par réduction au moyen de l'alcool et du sodium, ces esters conduisent à l'alcool méthyl-1-cyclohexane-isopropylique-3 actif: Eb₃₅ : 122°; $n_D^{25} = 1,46692$; $d_{25} = 0,9550$; $[\alpha]_{546} = -2°,35$; $[\alpha]_{579} = -2°,12$, qui oxydé par un mélange sulfo-acéto-chromique, fournit

l'aldéhyde correspondante: $n_D^{25} = 1,4650$; $d_{25} = 0,925$; $[\alpha]_{546} = -1^{\circ},37$; $[\alpha]_{575} = -1^{\circ},15$; semicarbazone F. 143-144°.

Parallèlement, par hydrogénation du méthyl-1-cyclohexane-acétate-3 d'éthyle (*Ball. Soc. Chim.*, Montpellier, mars 1939) nous avons préparé l'alcool méthyl-1-cyclohexane-éthylque-3 : $n_D^{25} = 1,4701$; $d_{25} = 0,9487$; $[\alpha]_{546} = -7^{\circ},59$; $[\alpha]_{579} = -6^{\circ},65$ et, après oxydation, l'aldéhyde : $n_D^{25} = 1,505$; $d_{25} = 0,927$; $[\alpha]_{546} = -5^{\circ},93$; $[\alpha]_{579} = -5^{\circ},22$; semicarbazone F. 131-132°.

Sur quelques dérivés du décahydronaphtalène;
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

L'oxydation chromique du décahydronaphtol-2 (F. 75°) fournit la cétone correspondante qui réagit en milieu benzénique et en présence de zinc sur le bromacétate d'éthyle en donnant le décahydronaphtol-2-acétate-2 d'éthyle : Eb₂₂ : 179°; $n_D^{25} = 1,4806$; $d_{25} = 1,027$.

La saponification de cet ester par la potasse en milieu alcoolique conduit à l'acide décahydronaphtol-2-acétique-2, cristallisant en milieu benzénique sous forme de paillettes hexagonales F. 111-112°. Il reste dans les eaux-mères une petite quantité d'un autre acide non identifié, de poids moléculaire plus faible, constitué par des cristaux rhomboédriques F. 60-61°.

Le magnésien du 2-chlorodécahydronaphtalène se combine à l'orthoformiate d'éthyle pour donner la décahydronaphtalène-formaldéhyde. Si le composé chloré résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le décahydronaphtol, le point de fusion de la semicarbazone est 176-177°; s'il est obtenu par action du pentachlorure de phosphore, celle-ci fond à 191-192°. Il existerait entre ces deux aldéhydes une isomérisie comparable à celle qui lie les décalols.

Etude comparative de la solubilité des divers phosphotungstates de créatinine, de cystine et d'acides diaminés;
par MM. P. CRISTOL, J. FOURCADE et C. BÉNÉZECH.

La précipitation phosphotungstique est souvent mise à profit pour l'analyse des matières protéiques et l'identification des acides aminés entrant dans leur composition (Haussmann, *Physiol. Chem.*, 1899, **27**, 95; van Slyke, *J. biol. Chem.*, 1915, **22**, 281, etc.).

L'examen des méthodes préconisées par divers auteurs (Haussmann, van Slyke, Hanke et Koessler...) montre que les résultats obtenus sont parfois divergents et contradictoires; ces discordances semblent provenir du fait que deux acides phosphotungstiques, voisins par leur formule, mais doués de propriétés quelque peu différentes, ont dû être employés : l'acide lutéophosphotungstique : $P_2O_5, 18 WO_3, 3 OH_2 + m H_2O$ et l'acide phosphoduodécitungstique : $P_2O_5, 24 WO_3, 3 OH_2 + n H_2O$.

Nous avons repris avec l'acide phosphoduodécitungstique nos recherches antérieures sur le pouvoir précipitant de l'acide en $18 WO_3$ (Cristol P. et Fourcade J. *Bull. Soc. Chim.* [5], 1938, **5**, 21).

Nous nous sommes, ici encore, placés dans les conditions mêmes de la technique de désalbumination proposée par l'un de nous (Cristol P., *Bail. Soc. Chim. biol.*, 1923, 5, 469-486) : cette technique consiste à faire agir à la température du laboratoire (20-21°) une solution de phosphotungstate de sodium à 10 0/0 et à libérer extemporanément l'acide phosphotungstique au moyen d'un égal volume d'acide sulfurique 0,66 N. Nous avons également étudié l'action des deux acides phosphotungstiques à la température du frigorigène (4°-5°) et à de moins fortes concentrations.

Voici quels ont été nos résultats :

Concentration donnant lieu à la précipitation initiale en mg N par litre

			Créatine	Cystine	Ornithine	Lysine	Arginine	Histidine
Selen 24W ₀	20°	0,50/0	1450	2400	200	2400	1250	800
		10 0/0	435	2080	1120	800	840	1000
	4°	0,50/0	360	2400	1000	1600	1000	760
		10 0/0	70	240	600	40	100	480
Selen 18W ₀	20°	0,50/0	1410	440	240	200	120	120
		10 0/0	1635	680	800	800	600	380
	4°	0,50/0	1040	160	120	120	80	80
		10 0/0	1200	360	440	440	400	240

Ces résultats mettent en évidence :

1° Que le seuil de précipitation s'abaisse toujours avec la température ;

2° Que, lorsqu'on limite l'excès de réactif précipitant, l'acide lutéophosphotungstique assure une précipitation beaucoup plus poussée que l'acide phosphoduodécitungstique ;

3° Que la précipitation lutéophosphotungstique et la précipitation phosphoduodécitungstique ne sont en aucun cas comparables.

Les différences constatées entre la solubilité du lutéophosphotungstate et celle du phosphoduodécitungstate de chacun des composés étudiés se retrouvent à l'examen microscopique des cristaux obtenus, cristaux de forme spécifique et tout à fait distincts selon l'acide phosphotungstique mis en œuvre.

Sur la répartition du chlore entre le plasma et les globules rouges, après addition de quantités variables de ClNa au sang « in vitro » ;
par MM. P. CRISTOL, J. FOURCADE et C. BÉNÉZECH.

Les expériences ont porté sur des sangs de moutons et des sangs humains rendus incoagulables, soit par défibrination, soit par addition d'oxalate de Na à 1 p. 1000 ou de « liquoïde » (polyanéthol sulfonate de Na) à 0,20 p. 1000. Les résultats obtenus ont été semblables dans tous les cas. L'addition de ClNa consistait à verser 0,40 cm³, exactement mesurés, de ClNa de concentration variable (10, 15, 20, 25 et 30 p. cent) dans 10 cm³ de sang total. Après homogénéisation et temps de contact variable, l'analyse était conduite comme pour le sang témoin : mesure des volumes plasmatiques et globulaires, dosage du Cl dans les deux parties, etc...

Variations du rapport globulo-plasmatisque du chlore. — L'addi-

tion « *in vitro* » au sang de quantités faibles ou fortes de ClNa abaisse le rapport ClG/ClP. Cet abaissement du rapport n'est pas dû à des erreurs expérimentales puisque nos bilans prouvent que nous avons retrouvé le ClNa ajouté avec une très bonne approximation. Nos résultats sont conformes à ceux obtenus par M. Lévy et S. Mignon (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1938, 20, 145-148) et contraires à ceux de Chabanier, Lobo-Onell et M^{lle} Lélou (*C. R. Soc. Biol.*, 1933, 113, 1052). Les résultats de ces derniers auteurs peuvent être reproduits à condition de ne pas homogénéiser le sang après addition de ClNa ; l'augmentation du rapport ClG/ClP notée par eux s'explique par la précipitation des protéides sanguins au contact d'une solution concentrée de ClNa.

Influence du temps de contact. — La diminution du rapport ClG/ClP est d'autant plus forte que le temps de contact du ClNa avec le sang est plus faible. En d'autres termes, l'équilibre n'est pas immédiat. En outre, l'influence du temps de contact est en liaison étroite avec la concentration du ClNa ajouté, et cette influence est d'autant plus forte que la concentration du ClNa ajouté est plus élevée.

Perméabilité des hématies à l'ion Cl. — Une telle perméabilité, admise par les meilleurs auteurs, a été mise en doute par M. Lévy et S. Mignon. On ne peut pas, en effet, la mettre en évidence en calculant le pourcentage du ClNa ajouté passé dans les globules. Cependant cette perméabilité apparaît très nettement si l'on calcule le pourcentage de l'augmentation du Cl des globules contenus dans un litre de sang.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin de la Société de Chimie Biologique*.

*Sur certains constituants des lipides
des tumeurs expérimentales de Flexner-Jobling du rat ;
par P. CRISTOL, P. MONNIER et P. LAZERGES.*

De nos recherches sur la constitution lipidique des tumeurs de Flexner-Jobling (épithéliomas atypiques expérimentaux du rat), nous retiendrons les faits suivants :

1° Les lipides totaux, l'insaponifiable total, l'insaponifiable X et les acides gras totaux sont plus élevés :

a) Dans les tumeurs dont l'évolution est arrêtée que dans les tumeurs en pleine activité proliférative ;

b) Dans les tumeurs en pleine activité proliférative que dans les tumeurs nécrosées.

En effet, pour les tumeurs dont la croissance est arrêtée le taux des lipides totaux est très élevé, étant toujours supérieur à 4 pour cent de tissu frais il est de 4,3808 pour cent dans la tumeur n° 9 et atteint 4,5972 pour cent dans la tumeur n° 14. Dans les tumeurs en pleine évolution le taux des lipides, nettement plus bas, est toujours compris entre 2 et 4 pour cent de tissu frais et devient inférieur à 2 pour cent de tissu frais dans les tumeurs nécrosées.

Des variations parallèles ont lieu pour l'insaponifiable total, pour l'insaponifiable X et pour les acides gras totaux. Si les tumeurs en évolution présentent en effet une teneur moyenne de 0,3707 pour cent de poids frais en insaponifiable total (variation de 0,063 pour cent en plus ou en moins) et de 0,1076 pour cent de poids frais en insaponifiable X (variation de 0,030 pour cent en plus ou en moins), nous notons par contre une augmentation de ces taux dans les tumeurs dont le développement est arrêté (insaponifiable total : 0,5181 et 0,6888 pour cent de tissu frais ; insaponifiable X : 0,2978 et 0,4268 pour cent de tissu frais). Pour ces mêmes constituants nous avons trouvé, d'autre part, pour la seule tumeur nécrosée analysée des taux très faibles.

	N° des tumeurs	Lipides totaux	Insaponifiable total	Insaponifiable X	Cholestérol	Acides gras totaux
Tumeurs en pleine évolution	8	2,7659	0,3565	0,1021	0,2541	1,4235
	10	3,2000	—	—	0,2983	—
	11	2,9959	0,4337	0,1385	0,2952	1,3538
	12	2,1521	0,3731	0,1019	0,2713	1,1480
	13	2,2855	0,3181	0,0879	0,2310	0,1870
	Moyennes		0,3703	0,1076		1,2730
Tumeurs à évolution arrêtée	Ecart 0/0 { + ou - }		0,063	0,030		0,145
	9	4,3806	0,6888	0,4268	0,2619	2,0665
	14	4,5972	0,5181	0,2978	0,2203	2,9615
	Moyennes		0,6034	0,3633		2,5340
Tumeurs nécrosées	7	1,7523	0,2905	0,0743	0,2162	0,9069
	16	1,9458	—	—	—	—
	25	1,6025	—	—	—	—

Pour les acides gras totaux nous notons encore, en considérant les moyennes obtenues, des chiffres beaucoup plus élevés dans les tumeurs dont la croissance est arrêtée (2,5340 pour cent de poids frais), que ceux obtenus dans les tumeurs en pleine évolution (1,2780 pour cent de poids frais). Un résultat nettement plus bas (0,9069 pour cent de poids frais) est obtenu pour la seule tumeur nécrosée étudiée.

2° A ces variations bien définies s'oppose une fixité remarquable du taux du cholestérol. La moyenne obtenue pour nos huit analyses est de 0,2560 pour cent de poids frais, les écarts étant de 0,042 pour cent en plus ou en moins.

Cette constatation est intéressante ; il ressort en effet des travaux de Chauffard, Guy Laroche et Grigaut sur le cholestérol chez le fœtus aux différents stades de son évolution, que pour le foie et le rein la teneur en ce corps reste à peu près fixe au voisinage de 0,25 pour cent. D'après ces mêmes auteurs le taux du cholestérol dans le placenta reste aux environs de 0,25 pour cent durant toute la grossesse, ces faits permettent donc une fois de plus un rapprochement entre les tissus cancéreux et les tissus embryonnaires.

*Sur les coefficients lipidiques des lipides
extraits des tumeurs de Flexner-Jobling du rat ;
par P. CRISTOL, P. MONNIER et P. LAZERGES.*

L'étude des coefficients lipidiques des lipides extraits des tumeurs de Flexner-Jobling (épithéliomas atypiques expérimentaux du rat) nous permettent d'émettre les conclusions suivantes :

1° Les rapports $\frac{\text{cholestérol}}{\text{lipides totaux}}$, $\frac{\text{cholestérol}}{\text{insaponifiable total}}$ et $\frac{\text{cholestérol}}{\text{acides gras totaux}}$ sont élevés, varient de façon parallèle et augmentent régulièrement avec la teneur en eau de la tumeur analysée. Alors que ces trois rapports sont respectivement de 4,79 pour cent, 42,51 pour cent et 7,37 pour cent pour la tumeur n° 14 (teneur en eau : 82,6 0/0), ils atteignent 12,33 pour cent, 74,41 pour cent et 23,8 pour cent pour la tumeur n° 7 (teneur en eau : 88,4 0/0). La teneur en cholestérol des tumeurs analysées étant fixe, comme nous l'avons déjà signalé, l'augmentation de ces rapports est entièrement due à la baisse des lipides totaux, de l'insaponifiable total et des acides gras totaux ; et cela confirme les travaux de Mayer et Shaeffer montrant que le coefficient d'imbibition d'un tissu est dû, non pas seulement au cholestérol mais surtout au rapport :

2° Les rapports $\frac{\text{acides gras totaux}}{\text{lipides totaux}}$, $\frac{\text{insaponifiable total}}{\text{lipides totaux}}$ et $\frac{\text{insaponifiable total}}{\text{acides gras totaux}}$ ne présentent que des variations très légères d'une tumeur à l'autre (exception faite pour les tumeurs n° 9 et 14 qui, arrêtées dans leur évolution, présentent de grandes variations de ces rapports sans qu'on puisse en préciser le sens). Le rapport $\frac{\text{acides gras totaux}}{\text{lipides totaux}}$ est remarquablement fixe (chiffres extrêmes : 50,76 et 51,75). Les deux autres rapports, bien que présentant des écarts plus importants, varient encore entre de faibles limites (chiffres extrêmes : 12,89 et 17,37 pour le rapport :

$\frac{\text{insaponifiable total}}{\text{lipides totaux}}$ et 25,04 et 32,49 pour le rapport :

$\frac{\text{insaponifiable total}}{\text{acides gras totaux}}$:

N° des tumeurs	Teneur en eau	Cholestérol Lipides totaux	Cholestérol Insap. total	Cholestérol Acides gras totaux	Acides gras totaux Lipides totaux	Insap. total Lipides totaux	Insap. total Acides gras totaux
7	88,4	12,33	74,41	23,8	51,75	16,58	32,30
12	86,3	12,63	72,68	23,6	51,11	17,37	3,49
13	85,7	10,10	72,62	19,4	51,08	13,91	26,77
8	85,2	9,18	71,20	17,85	51,45	12,89	25,04
11	84,8	11,07	68,05	21,8	50,76	16,27	32,04
9	82,9	5,97	38,02	12,5	47,62	15,72	33,01
14	82,6	4,79	42,51	7,37	65,01	17,33	11,27

*Dosage de l'anhydride vanadique par emploi
du chlorhydrate de benzidine;*

par MM. Emile CARRIÈRE et Henri GUITER.

L'anhydride vanadique en solution faiblement acide, provenant des vanadates alcalins ou d'ammonium, est précipité par le chlorhydrate de benzidine employé en excès, sous forme de vanadate de benzidine. Cette méthode est imitée de celle de Knorre (1); pour le dosage des tungstates en solution. On utilise une solution de 7 grammes de chlorhydrate de benzidine dans 250 cm³ d'eau et 8 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,19. La précipitation du vanadate de benzidine est effectuée à chaud; après refroidissement le précipité filtré est lavé avec la solution de chlorhydrate de benzidine diluée trente fois.

Le précipité est séché, puis calciné à l'air. On obtient l'anhydride vanadique correspondant au vanadate dosé. La méthode est précise, à la condition que, lors de la séparation du vanadate de benzidine, le p_H du filtrat soit compris entre 3,5 et 6,5. Pour un p_H plus faible que 3,5, le vanadate de benzidine est notablement soluble. Pour un p_H supérieur à 7, on a un précipité de benzidine.

25 cm³ d'une solution de métavanadate de sodium.

$\frac{1}{12,5} \text{VO}_3\text{Na} \frac{\text{mol.-g.}}{\text{litre}}$ ont donné un poids d'anhydride vanadique de 0,117 g. — 0,182 g. — 0,177 g. — 0,182 g.

Poids théorique 0,182 g.

Le précipité de vanadate de benzidine est bleu-marine; il semble répondre à la formule $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}]$ pour un p_H de 4,4; c'est un pyrovanadate.

Le grillage du précipité de vanadate de benzidine doit être pratiqué vers 800°, en projetant sur le vanadate un courant d'air.

Monoesters de l'acide diglycolique et de ses homologues;

par MM. Pierre VIÈLES et Mohamed AMR.

Les monoesters méthylique, éthylique, cyclohexylique et menthylique de l'acide diglycolique $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ ont été préparés. Les diverses méthodes générales de préparation des monoesters de diacides ont été appliquées et comparées : estérification ménagée de l'acide par l'alcool; demi-saponification du diester; action de l'acide sur le diester; action de l'anhydride sur l'alcool. Elles permettent toutes d'obtenir le monoester. Toutefois, l'estérification directe de l'acide diglycolique ne permet d'isoler qu'une faible proportion de diglycolate acide d'éthyle. En effet, le diester et le monoester se forment simultanément, la concentration de ce dernier, nulle au début et à la fin de la réaction (supposée totale en présence d'un grand excès d'alcool), passe par un maximum qui, dans le cas considéré est peu élevé et qui est atteint

(1) KNORRE, *Ber.*, 1905, 38, 783.

bien avant que l'acidité initiale ait diminué de moitié; à ce moment d'ailleurs, le monoester a pratiquement disparu.

L'étude cinétique de cette réaction a été entreprise et les résultats expérimentaux ont été confrontés avec la théorie. La composition du mélange en cours d'estérification est obtenue de la façon suivante : 1° on titre l'acidité totale par la soude alcoolique, les sels de sodium précipitent; 2° on détermine l'indice de saponification du filtrat.

L'étude a été faite avec et sans catalyseurs; ces derniers ont été l'acide chlorhydrique et le sulfate de cuivre anhydre qui, bien que moins actif est d'un emploi avantageux. Les constantes k_1 et k_2 des deux stades successifs de l'estérification ont été calculées dans les diverses conditions expérimentales : on constate que k_1/k_2 dépend de la nature du catalyseur.

Enfin divers esters acides des acides (l) et ($d+l$) méthyldiglycoliques et de l'acide ($a+l$) diméthyldiglycolique (dilactylique) non encore décrits, ont pu être préparés.

*Perfectionnement à la méthode de Duclaux
appliquée à une solution de deux acides volatils.*

MM. JAULMES et ROUSSEL ont étudié la précision obtenue en modifiant la méthode de Duclaux en distillant la solution d'acides volatils suivant la technique décrite par l'un d'eux (*J. Chim. Phys.*, 1932, p. 403) et en utilisant les constantes de distillation des acides purs mesurés précédemment (*J. Chim. Phys.*, 1933, p. 274 et 1937, p. 40).

Ils proposent pour déterminer la nature des acides mélangés une construction graphique qui réalisée sur une feuille de 1 m² donne une réponse immédiate et précise à ce problème. Ce procédé consiste à tracer une fois pour toutes sur cette feuille le réseau des courbes de distillation des acides volatils purs connus. On rapporte alors sur ce réseau les points figuratifs de la distillation fractionnée du mélange inconnu. Par deux de ces points, choisis arbitrairement on mène les parallèles à l'axe des ordonnées. On trace ensuite les droites joignant les deux points ainsi marqués sur chaque courbe du réseau, on a un ensemble de droites qui se coupent; la droite qui passe par les deux points figuratifs choisis, passe par l'intersection de deux de ces droites, montrant ainsi de quel couple d'acides est constitué le mélange. La règle des moments chimiques appliquée au problème indique alors facilement la quantité de chacun des deux acides.

La précision obtenue dans cette mesure atteint au moins 1 0/0 équivalents acides.

Une note plus détaillée paraîtra ultérieurement.

*Nouvelle méthode de détermination des acides volatils
solubles et insolubles dans les beurres.*

MM. JAULMES et ROUSSEL ont étudié un procédé pour cette détermination basé sur l'entraînement à la vapeur d'eau. Lorsque cet

entraînement est réalisé en plaçant les acides extraits par saponification des corps gras dans un barboteur unique, il ne peut conduire à des résultats satisfaisants, car cet entraînement paraît sans limite, la dilution du distillat permettant la dissolution d'acides réputés insolubles, au contraire en utilisant comme barboteur la colonne à dix plateaux décrite par l'un de nous (ce *Bull.* 1937, p. 167) on réalise facilement l'entraînement limité et intégral des acides volatils solubles ; les constantes ainsi déterminées sont un peu plus élevées que celles données par la technique R. M. W.

Comme on devait s'y attendre, la teneur du distillat en acides volatils insolubles est sensiblement constante durant tout cet entraînement, l'entraînement de ces acides ne peut donc être réalisé intégralement, mais on peut déterminer la concentration de ces acides dans la vapeur, qui est caractéristique du corps gras examiné.

Etude sur l'appareil de Marsh.

MM. JAULMES et RIVEMALE ont cherché suivant quelles règles l'arsenic s'échappe du liquide acide qui réagit sur le zinc. Ils ont constaté qu'il y a un rapport constant entre la concentration de l'hydrogène arsénié dans l'hydrogène et la concentration de l'arsenic dans le liquide, ce rapport appelé coefficient de passage K s'élève à 0,07 pour l'arsenic trivalent (concentrations exprimées en masse d'As par cm^3 de H_2 mesuré à 20° et saturé d'eau à 760 mm., et par cm^3 de liquide) ; ce coefficient a la même valeur dans le cas de l'hydrogénation électrolytique. Il est indépendant de la concentration en arsenic, du volume de la solution arsenicale, de la température de la réaction, de la surface d'attaque du zinc et de la hauteur du parcours de l'hydrogène dans le liquide. Il dépend et seulement dans une mesure relativement faible de la concentration de l'acide, de l'activation du zinc (il augmente un peu lorsque SO_4H_2 est très dilué ou lorsque le zinc est très peu activé).

Tout se passe comme si l'arsenic sous une forme volatile dans le liquide était entraîné par le courant de H_2 ; ainsi est établi et vérifié l'image employée pour la première fois par Griffon et Thuret (*Bull.*, 1938, p. 1129). Il est donc possible d'appliquer à ce phénomène les lois de l'entraînement par la vapeur d'eau décrite par l'un de nous (Jaulmes, *Bull.*, 1937, p. 156). En conséquence, pour que dans un anneau il y ait au moins les 99 0/0 de l'arsenic d'une solution, il faut que le volume d'hydrogène dégagé soit au moins égal à 80 fois le volume de la solution. Ce rapport est porté à 115 dans le cas de l'arsenic pentavalent, il est ramené à un chiffre deux fois plus petit lorsque l'on se contente de recueillir dans l'anneau seulement les 9 dixièmes de l'arsenic.

Ces règles s'appliquent évidemment au fonctionnement des méthodes de Cribier, Griffon et ses collaborateurs (ce *Bull.*, 1933, p. 1548 ; 1934, p. 815 ; 1938, p. 1129) et Martin et Pien (ce *Bull.*, 1930, p. 646).

Un mémoire détaillé est en préparation.

Description d'un appareil de Marsh simple et précis.

MM. JAULMES et RIVEMALE présentent un appareil de Marsh simplifié à l'extrême et destiné au travail courant, il est constitué par un flacon générateur de 125 cm³, muni d'un entonnoir de même capacité à douille large effilée à la base et touchant le fond du flacon et d'un tube porte coton de 30 cm³. Le tube d'analyse est élargi à 5 mm. dans la partie chauffée (par un petit four électrique) à 750° et réduit à 1 mm. à la sortie. La purge est réalisée intégralement et rapidement en remplissant le générateur, puis bouchant le tube d'analyse on fait accumuler le liquide dans l'entonnoir, une seule chasse d'hydrogène réalise la purge complète de l'appareil, le liquide est accumulé à nouveau dans l'entonnoir d'où on le retire avec une pipette. L'appareil vide de liquide et plein d'hydrogène est prêt à l'emploi. Le générateur doit être préalablement garni avec dix grammes de zinc pur, coulé en un seul globule et platiné en surface. Il est préférable de le refroidir avec de l'eau glacée. A la suite du tube d'analyse, on place un tube garni d'un papier au Cl₂Hg destiné à vérifier la dissociation de l'AsH₃. Sensibilité : 0,001 milligrammes d'arsenic.

Appareil de Marsh décelant le 0,0001 milligramme d'arsenic.

MM. JAULMES et RIVEMALE présentent un micromarsh plus sensible que tous ceux qui ont été décrits jusqu'à présent. Il se compose d'un tube en U dissymétrique constitué par deux tubes de 15 cm³ placés à des niveaux différents et reliés par un tube semi-capillaire. La branche inférieure constitue le générateur, la branche supérieure l'entonnoir permettant l'accumulation du liquide destiné à chasser l'air de tout l'appareil. Le générateur contient un globule de zinc pur de 1 g. platiné en surface. Il est relié directement au tube d'analyse constitué par un tube de 3 mm. de large (chauffé à 750° dans un four électrique), soudé à un tube de 1 mm. où l'arsenic se déposera. Un tampon de coton sec est placé à l'entrée du tube d'analyse pour retenir les particules de liquide et dessécher le gaz. L'appareil générateur doit être entièrement plongé dans la glace fondante. L'appareil ainsi construit permet de déceler 0,0001 mg. dans 5 cm³ liquide, il est donc aussi sensible que la plupart des appareils utilisant les papiers aux sels d'Ag ou de Hg.

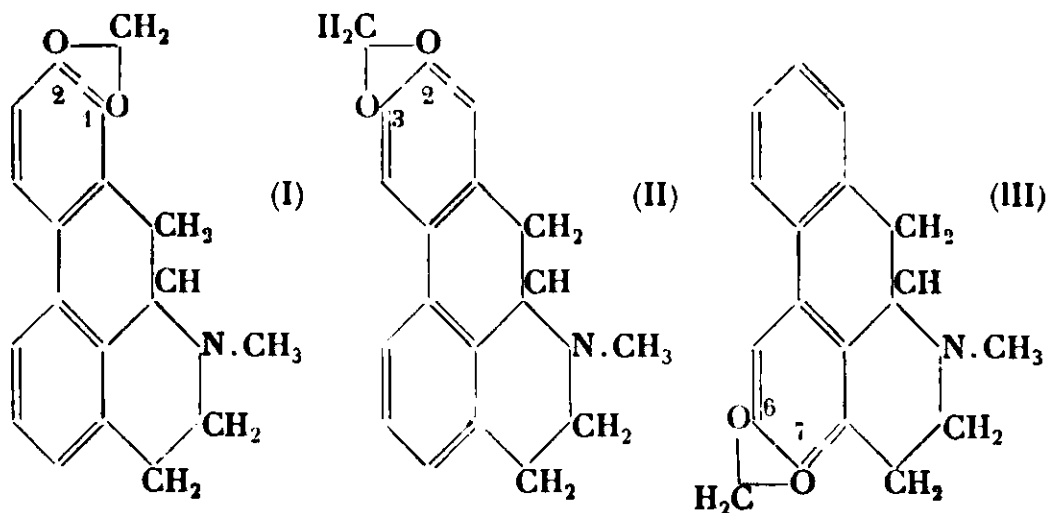
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur les alcaloïdes de Roemeria Refracta D. C. Constitution de la Roémérine. 5^e Mémoire sur les alcaloïdes des Papavéracées; par S. YUNOUSOFF, R. KONOWALOWA et A. ORÉKHOFF.

(9.5.1939.)

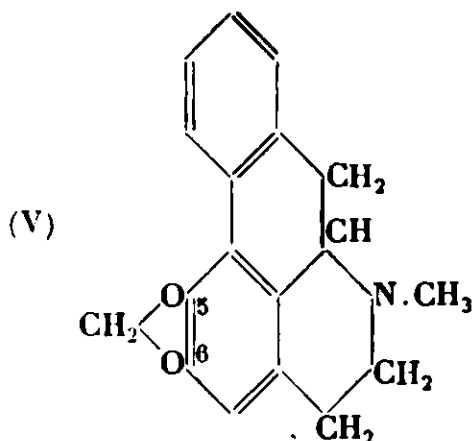
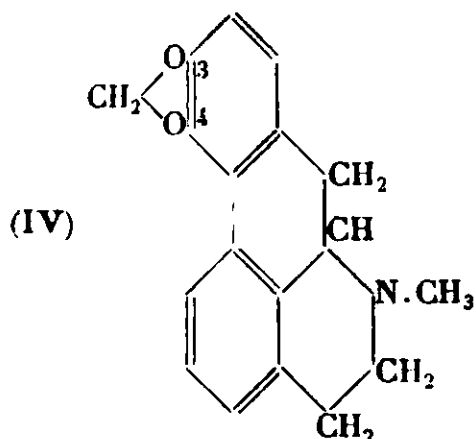
L'hydrolyse du groupe dioxy-méthylénique de la roémérine donne une base diphénolique $C_{17}H_{17}NO_2$ (nor-roémérine) différente de l'apomorphine. La méthylation de la nor-roémérine conduit à un éther diméthylque $C_{19}H_{19}NO_2$. La dégradation de ce dernier d'après la méthode de Hofmann conduit à un diméthoxy-vinyle-phénanthrène. L'oxydation de ce dernier donne un acide diméthoxy-phénanthrène-carbonique; après élimination de CO_2 , on obtient un diméthoxy-phénanthrène identique avec le diméthyle-morphol (3-4-diméthoxy-phénanthrène). Ces faits établissent la constitution de la roémérine, comme celle d'une 5-6 méthylène-dioxy-aporphine.

Nous avons montré dans nos précédents mémoires (1) que la roémérine $C_{18}H_{17}NO_2$ possède la constitution d'une méthylène-dioxy-aporphine et que parmi les cinq formules théoriquement possibles (I-V), les schémas II et III sont exclus par le fait de la non-identité du produit final de sa dégradation avec le 2-3-méthylène-dioxy-phénanthrène synthétique.



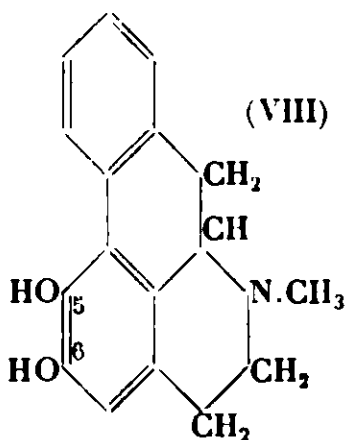
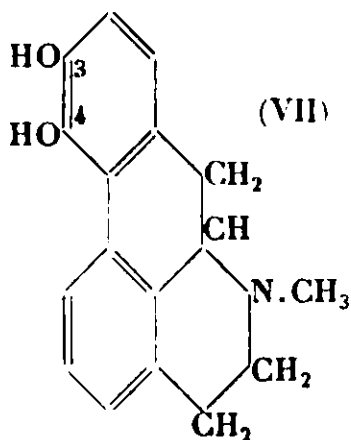
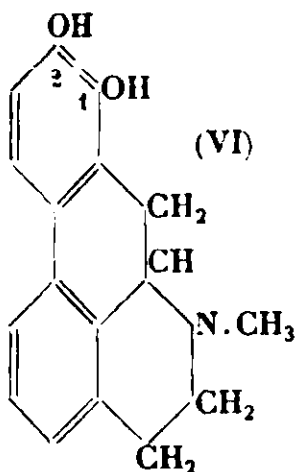
Pour élucider complètement la constitution de la roémérine, il s'agissait par conséquent de faire le choix entre les trois formules restantes (I, IV et V).

(1) KONOWALOWA, YUNOUSOFF et OREKHOFF, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1939, 6.



La solution de ce problème a pu être réalisée par la voie suivante.

En soumettant le groupe dioxyméthylénique de la roémérine à l'hydrolyse, on devrait aboutir à une base diphenolique, ayant l'une des trois constitutions VI - VIII.



De ces trois formules, le schéma VII représente la constitution de l'apomorphine bien connue. Or, en soumettant la roémérine à l'hydrolyse par l'acide sulfurique et la phloroglucine, nous avons obtenu une base diphenolique cristallisée, ayant la composition $C_{17}H_{17}NO_2$ et nettement différente de l'apomorphine (v. partie expérimentale), à laquelle nous avons donné le nom de nor-roémérine.

Ce fait démontre que la formule VII est exclue, et que la roémérine ne peut pas posséder la constitution d'une 3-4-méthylène-dioxy-aporphine (Form. IV).

En soumettant la base diphenolique $C_{17}H_{17}NO_2$ (nor-roémérine) à la méthylation par le diazométhane, nous avons obtenu son éther diméthylé $C_{19}H_{21}NO_2$ admirablement cristallisé, F. 165-166° et $[\alpha]_D = -145^\circ$, ce qui démontre une fois de plus la non-identité de la nor-roémérine avec l'apomorphine. En effet, la diméthyle-apomorphine est décrite (2) comme étant un corps amorphe, incristal-

(2) KNORR et RAABE, *Ber.*, 1908, 41, 3050.

lisable. La dégradation de l'éther diméthylrique de la nor-roémérine d'après la méthode de Hofmann, conduit à un diméthoxyvinyle-phénanthrène $C_{18}H_{16}O_2$. F. 86-87°. L'oxydation de ce dernier donne un acide diméthoxy-phénanthrène-carbonique $C_{17}H_{14}O_4$. F. 212-213°.

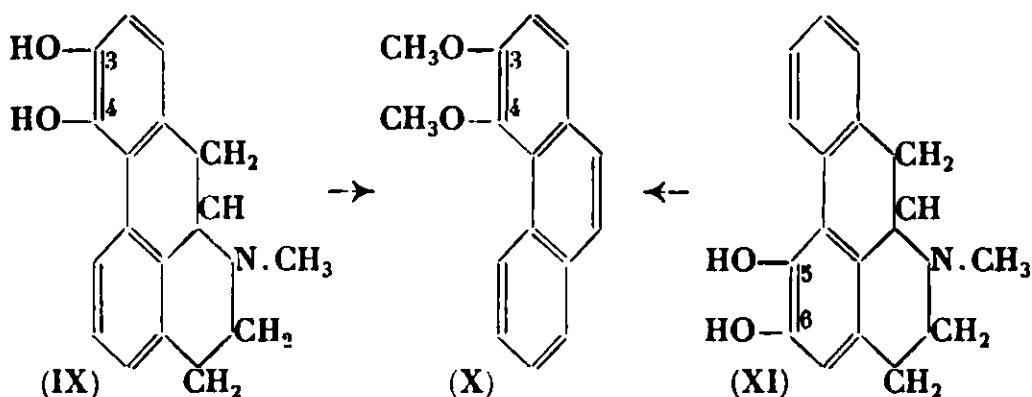
Chauffé avec la quinoléine et le « copper-chromite catalysator » de Adkins (3), cet acide perd CO_2 en donnant un diméthoxy-phénanthrène $C_{16}H_{14}O_2$.

Ce dernier se présente sous forme de tablettes cristallines F. 43-44°, donnant un picrate rouge-rubis F. 105-106° et un dibromure $C_{16}H_{12}O_2Br_2$. F. 124-125°.

Ces propriétés concordent exactement avec celles qu'on indique pour le 3-4-diméthoxy-phénanthrène (diméthyl-morphol), obtenu aussi bien par synthèse (4) que par méthylation du morphol (5) et du méthylmorphol (6), résultants de la dégradation des alcaloïdes de la série morphinique:

La comparaison directe de notre produit, ainsi que de son dibromure et de son picrate, avec les produits correspondants, obtenus à partir de l'apomorphine, a démontré leur identité.

Il est évident que le diméthylmorphol (X) ne peut provenir que de la 3.4- (IX) ou bien de la 5.6-dioxy-aporphine (XI).



Or, comme nous l'avons montré plus haut, la position 3.4 des groupes OH de la nor-roémérine est exclue par le fait de la non-identité de l'apomorphine et de la nor-roémérine. Il s'ensuit que seule la position 5.6 (formule XI) peut correspondre à la constitution de la nor-roémérine.

Dans la roémérine elle-même, le groupement dioxyméthylénique occupe évidemment la même position 5.6 et la constitution de cet alcaloïde doit être exprimée par le schéma XII, qui est ainsi définitivement démontré.

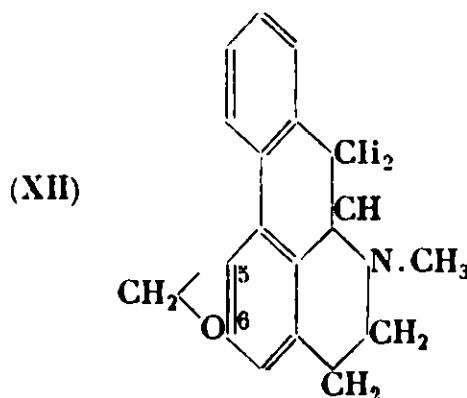
Enfin, il est nécessaire de s'arrêter brièvement sur une particularité de la marche de la dégradation de la diméthyle-nor-roémérine, d'après la méthode de Hofmann.

(3) ADKINS, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1931, 53, 1091.

(4) PSCHORR, *Ber.*, 1900, 33, 1810.

(5) BARGER, *J. Ch. Soc.*, 1918, 113, 218.

(6) VONORRICHEN, *Ber.*, 1900, 33, 352.



Nous avons montré précédemment que la dégradation de la roemérine elle-même se fait d'une manière tout à fait normale et donne, avec un rendement presque quantitatif, la des-N-méthyl-roemérine optiquement inactive.

Par contre, le chauffage de l'iodométhylate de la diméthyle-nor-roemérine avec HOK alcoolique donne, à côté du produit normal (diméthyle-des-N-méthyle-nor-roemérine) (R^1 - 73 0/0 de la théorie), aussi une certaine quantité (env. 11 0/0 de la théorie) du produit final de la dégradation, soit du diméthoxy-vinyle-phénanthrène, accompagné de triméthylamine.

Un cas analogue de dégradation anormale a été constaté par E. Späth (7) dans le cas de la corydaline. Dans ce cas l'élimination de triméthylamine a lieu non pas dans la 3^e phase de la dégradation, comme il fallait s'y attendre, mais déjà au cours de la 2^e phase de la réaction.

Il est assez difficile de donner une interprétation rationnelle d'une telle différence de comportement entre la roemérine et l'éther diméthylque de la nor-roemérine, qui ne diffèrent que par le remplacement d'un groupe dioxy-méthylénique par deux groupes méthoxyles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Hydrolyse du groupement dioxyméthylénique de la roemérine. Formation de la nor-roemérine.

12 g. de chlorhydrate de roemérine sont mélangés avec 16 g. de phloroglucine et 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ($d=1,18$) et chauffés en tube scellé 6 heures à 140-150°. Le contenu des tubes est dilué de 100 cm³ d'eau, alcalinisé par l'ammoniaque et épuisé à l'éther. La solution étherée se colore rapidement à l'air en vert grisâtre; elle doit être concentrée, aussi rapidement que possible, à un volume de 100 cm³. Par refroidissement la nor-roemérine se dépose sous forme de petits cristaux F. 162-164°. Rendement 6 g.

L'eau-mère étherée, additionnée d'acide chlorhydrique alcoolique, dépose encore 3,3 g. de chlorhydrate de nor-roemérine cristallisé.

(7) E. SPÄTH et MOSETTIG, *Lieb. Ann.*, 1923, 433, 138.

La nor-roémérine brute est purifiée par cristallisation dans l'acétone chaude; on l'obtient ainsi sous forme de paillettes brillantes et incolores F. 162-164°.

La nor-roémérine est très soluble dans le chloroforme et l'alcool, peu soluble dans le benzène et l'éther de pétrole; insoluble dans l'eau. Les alcalis caustiques la dissolvent facilement, mais la solution alcaline se colore presque instantanément en brun foncé.

La base cristallisée peut être conservée pendant des mois, sans altération notable; mais à l'état finement pulvérisé, elle se colore assez rapidement en brun et devient insoluble dans les dissolvants usuels.

Humectée par NO_3H concentré, la nor-roémérine donne une coloration violacée persistante, tandis que l'apomorphine donne, dans les mêmes conditions, une coloration violette, virant rapidement au rouge sang.

Une solution de 0,01 g. de nor-roémérine dans 1 cm^3 de CO_3NaH , additionnée de 3 gouttes de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ à 10 0/0, se colore en vert gris; en agitant cette solution avec du benzène, ce dernier se colore en vert. Avec l'apomorphine la couche benzénique se colore en rouge violacé.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	Calculé	C 76,36	H 6,36	N 5,24
	Trouvé	76,63 et 76,48	6,48 et 6,37	5,21 et 5,18

Le chlorhydrate de la nor-roémérine s'obtient en neutralisant une solution étherée de la base par l'ac. chlorhydrique alcoolique. Le sel se dépose sous forme d'une poudre blanche qui s'altère rapidement à l'air. Desséchée dans le vide, le sel devient stable à l'air. Il cristallise dans l'eau en aiguilles F. 219-220°. Une ébullition prolongée avec l'eau est à éviter, car le sel se colore dans ces conditions en brun.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{ClH}$	Calculé	Cl 11,69	Trouvé	Cl 11,36
---	---------	----------	--------	----------

Méthylation de la nor-roémérine par le diazométhane (O-O-diméthyl-nor-roémérine).

3 g. de nor-roémérine (F. 162-164°) sont mis en suspension dans 25 cm^3 d'alcool méthylique anhydre et additionnés d'une solution étherée de diazométhane, obtenue à partir de 15 g. de nitroso-méthylurée. La nor-roémérine passe peu à peu en solution et il se produit un dégagement régulier d'azote. Après 48 heures de repos, on ajoute encore une solution de diazométhane, préparée à partir de 4 g. de nitroso-méthylurée, on laisse reposer 24 heures et on distille au bain-marie une partie de l'éther et l'excès de diazométhane. La solution étherée résiduelle est lavée à la soude diluée et à l'eau et réduite à un volume de 20 cm^3 env. Par refroidissement dans la glace, l'éther diméthylque de la nor-roémérine cristallise en petits prismes incolores (F. 165-166°). L'eau mère, donne, par évaporation partielle, encore 1,4 g. du même produit.

La diméthyl-nor-roémérine est facilement soluble dans le chloroforme, plus difficilement dans l'éther, l'alcool et l'acétone, insolu-

ble dans l'eau. En la faisant cristalliser dans l'acétone (1 : 18) on l'obtient en forme de magnifiques prismes hexagonaux. F. 165-166°.

0,1802 g. de substance dans 10 cm³ de chloroforme.

$l = 0,95$ dm. $\alpha_D = -2^{\circ},8$ $[\alpha]_D = -145^{\circ},25$.

$C_{11}H_{11}O_2N$ Calculé C 77,29 H 7,11 N 4,74 Trouvé C 77,18 H 6,90 N 4,54

Chlorhydrate. — Obtenu en solution acétonique et recristallisé dans un mélange (1 : 4) d'acétone et d'éther, ce sel forme des cristaux aiguillés F. 242-243°.

$C_{11}H_{11}O_2N.ClH$ Calculé Cl 10,70 Trouvé Cl 10,65

Iodométhylate. — 2 g. de diméthyl-nor-roémérine dissous dans 15 cm³ d'alcool méthylique, et additionnés de 2,5 cm³ d'iodure de méthyle, sont chauffés 1 heure au bain-marie à reflux. On chasse l'alcool et on fait cristalliser le résidu solide dans un mélange (1 : 1) d'acétone et de benzène. On obtient ainsi l'iodométhylate sous forme de petits cristaux tabulaires F. 164-167°.

$C_{11}H_{11}O_2N.CH_2I$ Calculé I 20,06 Trouvé I 20,57

Action de la potasse alcoolique sur l'iodométhylate.

3 g. d'iodométhylate de la diméthyl-nor-roémérine sont chauffés pendant 1 heure avec 12 g. de HOK et 30 cm³ d'alcool méthylique. Au cours de la réaction on observe un dégagement notable de triméthylamine. L'alcool est ensuite distillé au bain-marie, le résidu repris par 25 cm³ d'eau et épuisé à l'éther.

La solution étherée est agitée avec de l'acide chlorhydrique (solution acide A), lavée à l'eau et distillée. On obtient ainsi un résidu cristallin (0,2 g. soit 11 0/0 de la théorie) d'un produit non basique F. 83-85°. Recristallisé dans l'éther, ce produit (diméthoxy-vinylphénanthrène) fond à 86-87° et s'est révélé comme identique au produit final de la dégradation (voir plus loin).

La solution acide A est alcalinisée par HONa à 40 0/0 et épuisée à l'éther. On obtient, après élimination du dissolvant, la O-O-diméthyl- des N-méthyle-nor-roémérine sous forme d'une masse semi-liquide. Rendement : 1,6 g. (soit 73 0/0 de la théorie).

Iodométhylate. — 1,6 g. de base ainsi obtenue, sont additionnés de 10 cm³ d'alcool méthylique et de 2 cm³ d'iodure de méthyle et chauffés à reflux pendant 1 heure. L'iodométhylate se dépose aussitôt à l'état cristallisé. Rendement : 2,2 g. Après deux cristallisations dans l'alcool méthylique, on obtient des cristaux F. 277-278°, optiquement inactifs.

$C_{21}H_{23}ONI$ Calculé I 25,94 Trouvé I 26,03

Action de la potasse alcoolique sur l'iodométhylate de la O-O-diméthyl- des N-méthyl- nor-roémérine (Formation de 5.6-diméthoxy-8-vinyl-phénanthrène).

2,4 g. d'iodométhylate (F. 277-278°) sont chauffés à reflux avec 8 g. de HOK et 25 cm d'alcool méthylique. Il se produit aussitôt un

dégagement abondant de triméthylamine. Après 2 heures de chauffage, on distille l'alcool, on reprend le résidu par 25 cm³ d'eau et on épuise à l'éther. La solution étherée est lavée à l'acide chlorhydrique à 5 0/0 et distillée de B.-M. Le résidu (1,2 g.) fond, après cristallisation dans l'éther, à 86-87°. Facilement soluble dans les dissolvants usuels, à l'exception de l'éther de pétrole; insoluble dans l'eau.

$C_{18}H_{16}O_2$ Calculé C 81,81 H 6,06 Trouvé C 81,74 H 6,13

*Oxydation du 3.4-diméthoxy-1-vinyl-phénanthrène.
(Acide 3.4-diméthoxy-phénanthrène-1-carbonique.)*

5,2 g. de diméthoxy-vinyl-phénanthrène sont dissous dans 300 cm³ d'acétone et additionnés peu à peu (à la T. de 10°) de 15 g. de MnO_4K finement pulvérisé. La décoloration, qui se fait très rapidement au début, se ralentit vers la fin. Après 1 heure et demie on décompose les restes de permanganate par quelques gouttes de formol et on essore le précipité formé. Ce dernier est lavé à l'eau chaude. L'eau mère acétonique est distillée au b.-m., le résidu est additionné de la solution aqueuse, obtenue par lavage du précipité. Cette solution est acidulée par l'ac. chlorhydrique dilué et épuisée à l'éther. En concentrant l'extrait étherée à un volume de 30 cm³ environ, on obtient un dépôt cristallin, jaunâtre, F. 208-210°. Rendement : 3,8 g. L'eau mère donne encore 0,7 g., du même produit.

Recristallisé dans l'acétone ou l'alcool méthylique, l'acide diméthoxy-phénanthrène-carbonique se présente sous forme de cristaux aiguillés. F. 212-213°. Facilement soluble dans l'acétate d'éthyle et le chloroforme, plus difficilement dans l'alcool, l'éther et l'acétone, insoluble dans l'eau.

$C_{17}H_{14}O_4$ Calculé C 72,34 H 4,96 Trouvé C 72,30 et 72,37 H 4,89 et 5,04

Elimination de CO_2 . Formation de 3.4-diméthoxy-phénanthrène.

3 g. d'acide diméthoxy-phénanthrène-carbonique sont mélangés avec 6 g. de « cooper-chromite catalysator » et 25 cm³ de quinoléine et chauffés à l'ébullition jusqu'à cessation complète du dégagement de CO_2 (2 heures environ). On dilue la masse de 250 cm³ d'éther et on élimine le catalyseur par filtration. La solution étherée est lavée d'abord à l'acide chlorhydrique à 10 0/0 jusqu'à élimination complète de quinoléine, puis à la soude à 5 0/0 et finalement à l'eau. Il reste, après l'élimination de l'éther, une huile brune (2,2 g.) qu'on a distillée dans le vide. L'huile jaune clair ainsi obtenue (1,4 g.) cristallise par trituration avec un peu d'éther. Recristallisé dans l'alcool tiède, le produit forme des tablettes transparentes F. 43-44°. Un mélange avec le 3.4-diméthoxy-phénanthrène (diméthyl-morphol), préparé à partir de l'apomorphine, fond à la même température.

$C_{16}H_{14}O$ Calculé C 80,67 H 5,88 Trouvé C 80,59 et 80,66 H 5,98 et 6,02

Le picrate, obtenu en solution alcoolique, forme des cristaux rouge rubis F. 105-106°.

Le dibromure, obtenu par bromuration du diméthylmorphol en solution chloroformique et recristallisé dans l'acide acétique, forme de fines aiguilles incolores. F. 124-125°.

$C_{10}H_{12}O_2Br_2$ Calculé Br 40,40 Trouvé Br 40,73

Le picrate et le dibromure ne donnent pas de dépression du P.F. avec les dérivés correspondants du diméthyl-morphol, obtenus à partir de l'apomorphine.

Préparation du diméthyl-morphol à partir de l'apomorphine.

3 g. d'acide 3-4-diméthoxy-phénanthrène-8-carbonique, préparé à partir de l'apomorphine d'après le procédé décrit par Pschorr et Karo (8), sont mélangés avec 6 g. de « copper-chromite catalysator » et 25 cm³ de quinoléine et chauffés à l'ébullition pendant 2 heures. En traitant la masse d'une manière analogue à celle de l'acide isomère, on obtient une huile, cristallisant par refroidissement, F. 43-44°, et donnant un picrate rouge rubis F. 105-106°, et un dibromure F. 125-126°.

Le diméthylmorphol ainsi obtenu, ainsi que son picrate et son dibromure, ne donnent pas de dépression du P.F. avec les produits obtenus par dégradation de la roémérine.

(Institut de recherches chimiques et pharmaceutiques.
Section des alcaloïdes. Moscou).

N° 2. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitro-benzylidène-acétals. (XIII) (I) (o-nitro-benzylidène-xylose et o-nitro-benzylidène-cyclohexandiol-1.2); par I. TANASESCU et M. IONESCU.

(19.5.1938.)

Par condensation du xylose avec l'o-nitrobenzaldéhyde, sous l'action du P_2O_5 , on obtient le di-o-nitrobenzylidène-1,2,3,5-xylose, substance blanche, F. 110-115° qui, par insolation, en solution chloroformique, s'isomérise en o-nitrobenzylidène-1,2-o-nitrosobenzoyle-3-xylose, dont on a établi la constitution et préparé plusieurs dérivés.

Par condensation du cyclohexandiol-1,2 (double moléculaire, F. 73°) avec l'o-nitrobenzaldéhyde, sous l'action du SO_3H , (1 : 1 en volumes) on a synthétisé l'o-nitrobenzylidène-cyclohexandiol-1,5, substance cristalline, F. 104-105° qui, par insolation en solution benzénique, s'isomérise en o-nitrosobenzoyle-cyclohexandiol-1,2, substance cristalline, F. 145-146° dont on a établi aussi la constitution et préparé plusieurs dérivés.

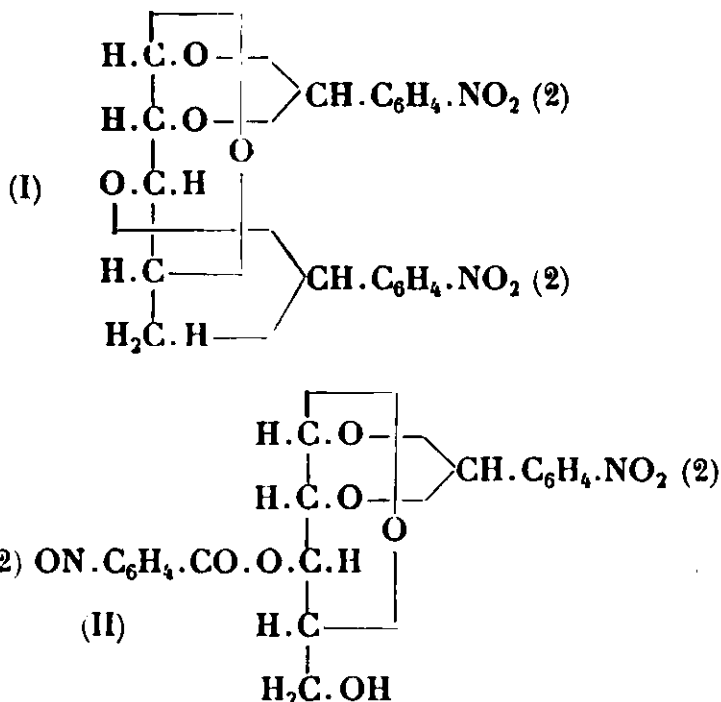
(8) PSCHORR et KARO, *Ber.*, 1906, 39, 3124.

(1) Note XII, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1938, 5, 1446.

Dans une série de mémoires antérieurs (2), on a démontré que les oses et les osides sont capables de s'acétaliser avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde, sous l'action du P_2O_5 . Dans ce cas, la formule des di-*o*-nitrobenzylidène-hexoses reste incertaine parce que seulement quatre des cinq oxhydriles libres des hexoses sont intéressés dans la fonction acétalique; la position du cinquième oxhydrile qui reste libre n'a pas été établie d'une manière absolue.

Comme dans le cas des pentoses il n'y a que quatre oxhydriles libres, la structure des acétals obtenus, par condensation avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde, peut être établie sans ambiguïté. Dans ce but, on a étudié la condensation du *d*-xylose (F. 145-148°) avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde, sous l'action du P_2O_5 , par échauffement à 40-45°. On obtient dans ce cas un di-*o*-nitrobenzylidène-1,2-3,5-xylose (I), substance blanche, cryptocristalline, F. 110-115°. Dans ce cas aussi, comme dans le cas des acétals des hexoses, le point de fusion n'est pas très net et nous sommes tentés de croire qu'il s'agit d'un mélange de stéréoisomères (3) mais qui dans nos conditions expérimentales ne sont pas séparables.

Cet acétal aussi, exactement comme ceux de la série des hexoses, soumis aux radiations solaires, dans une solution chloroformique s'isomérise et engendre la substance (II), qui est un *o*-nitrobenzylidène-1,2-*o*-nitrosobenzoyl-3-xylose.

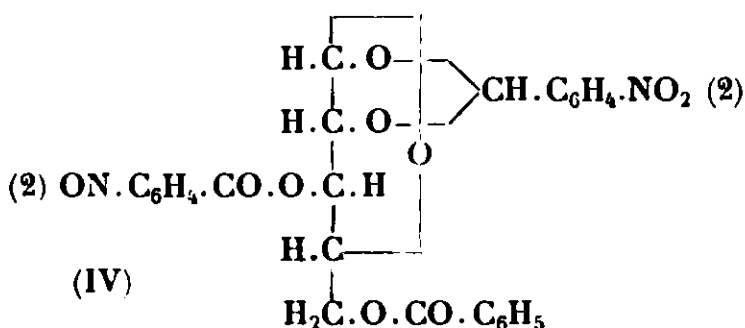
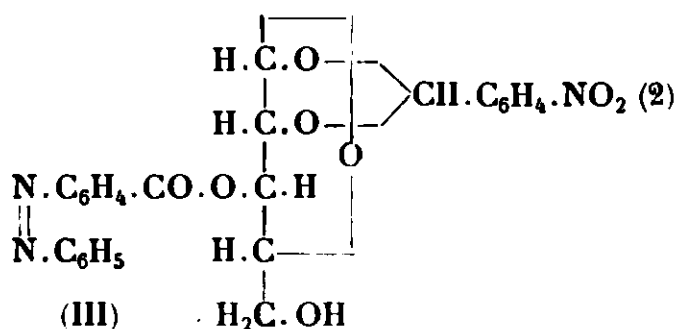


En ce qui concerne la constitution de l'isomère (II) elle est en accord avec les faits suivants: La présence de la fonction nitroso

(2) I. TANASESCU et E. CRACIUNESCU. *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1936, 3, 581. *Idem.* (5), 1936, 3, 1517. — I. TANASESCU et M. IONESCU. *Idem.* (5), 1936, 3, 1511.

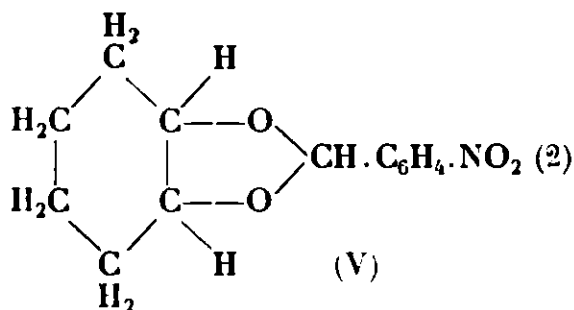
(3) *Bull. Soc. Sci. Cluj*, 1924, 2, 216. *Bull. Soc. Chim. France* (4), 1930, 47, 457. *Idem.* 1932, 51, 1556.

est mise en évidence par l'apparition d'une couleur verte des solutions de cette substance. Le fait que seulement un groupement *o*-nitrobenzylidénique subit une isomérisation photochimique est mis en évidence par la formation avec l'aniline, d'un mono-azo-dérivé de formule (III). Le produit photochimique étant acylable, il en résulte d'après les observations faites dans les cas précédents (4) qu'on a mis en liberté par isomérisation photochimique un oxhydre primaire de sorte que le dérivé benzoylé du produit photochimique a la formule (IV). En tenant compte aussi que le produit photochimique n'est pas réducteur il en résulte que c'est le groupement *o*-nitrobenzylidénique-3,5 qui a subi l'isomérisation photochimique.



Dans le but de généraliser l'acétalisation des polyols on a étudié aussi l'acétalisation du cyclohexane-diol-1,2 avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde.

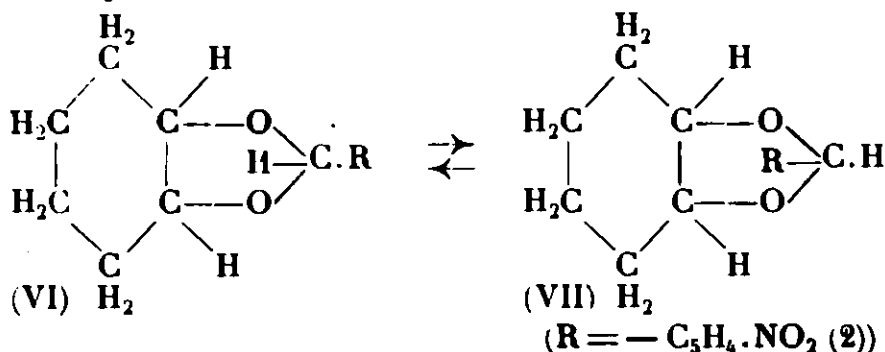
Par condensation du cyclohexandiol-1,2 (double moléculaire, F. 73°) avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde sous l'action du P_2O_5 et mieux encore sous l'action du SO_4H_2 (1 : 1 en volumes) on obtient un *o*-nitrobenzylidène-cyclohexandiol-1,2 (V), substance blanche, cristalline, F. 104-105°, insoluble dans l'eau et dans l'alcool dilué



(4) *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1938, 5, 1446.

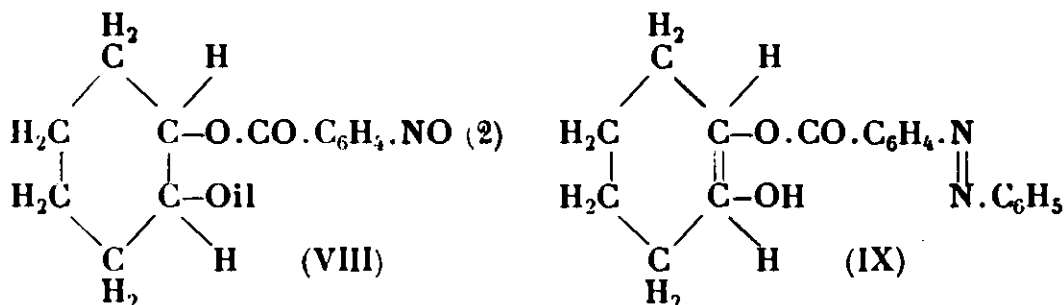
à froid; facilement soluble dans l'alcool dilué 96 0/0, chloroforme, benzène, etc.

Dans ce cas aussi (3), la formation de deux stéréoisomères (VI ou VII) est possible.

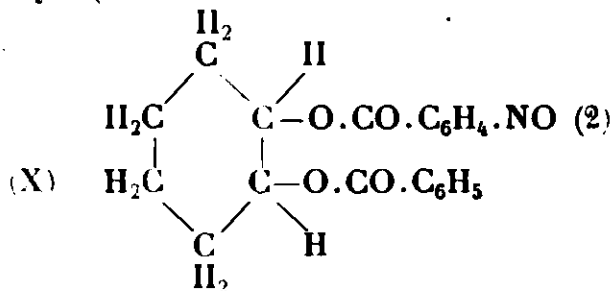


La substance obtenue par nous (F: 104-105°) représenterait la forme stable de l'isomère, c'est-à-dire, probablement, la forme *trans*. Nous mentionnons que dans quelques-unes de nos synthèses (voir la partie expérimentale) nous avons obtenu aussi une substance huileuse à la température ordinaire et qui se solidifie en une masse cristalline par refroidissement énergique mais, à cause de la petite quantité nous n'avons pas pu l'étudier. Nous supposons qu'il s'agit dans ce cas de la forme labile du stéréoisomère, probablement la forme *cis*.

Par exposition à la lumière solaire d'une solution benzénique de l'acétal (V) on obtient un isomère qui fond à 145-146°. Substance cristalline, blanche, difficilement soluble dans les solvants usuels. Sa formule, vu le comportement photochimique des *o*-nitrobenzylidène-polyols, ne peut être que (VIII). En effet, la fonction nitroso est caractérisée tant par le fait que ses solutions sont colorées en vert que par celui qu'avec l'aniline on obtient un azodérivé (IX).



La mise en liberté d'un oxhydrile a été mise en évidence par le fait que cet isomère photochimique est capable d'engendrer un dérivé benzoylé (X).



Les problèmes de stéréoisomérisation cyclique, posés par les substances étudiées plus haut, feront l'objet des recherches ultérieures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Di-o-nitrobenzylidène-1,2-3,5-xylose. (I) $C_{19}H_{16}O_9N_2$.

1 g. de xylose, 1 g. d'o-nitrobenzaldéhyde et 1 g. de P_2O_5 , mélangés intimement dans un mortier, sont chauffés dans un flacon de Erlenmeyer bouché, à 40-45° (dans une étuve) pendant 6-7 heures. Après ce laps de temps on laisse macérer avec de l'eau froide (10-12 heures) pour enlever le P_2O_5 et le xylose qui ne sont pas entrés en réaction et ensuite, après décantation de l'eau, on laisse macérer 12 heures avec de l'alcool éthylique pour enlever l'o-nitrobenzaldéhyde qui n'a pas réagi. La masse brute qui reste après la décantation de l'alcool est recristallisée dans l'alcool isoamylique. Substance blanche, F. 110-115°.

Analyse	$C_{19}H_{16}O_9N_2$	Calc.	C 54,80	H 3,84	N 6,72
		Tr.	54,48	4,06	6,81

Observation. — La substance brûle difficilement; c'est pourquoi les données analytiques sont en général faibles.

o-Nitrobenzylidène-1,2-o-nitrosobenzoyl-3-xylose. (II) $C_{19}H_{16}O_9N_2$.

Une solution chloroformique de l'acétal (I) (0,2 g. d'acétal dans 20 cm³ de chloroforme) exposée à la lumière solaire, laisse déposer l'isomère photochimique. (II). L'isomérisation est en général très rapide (quelques heures, en été). La vitesse de l'isomérisation est en fonction de l'intensité de la lumière. On filtre, et continue l'insolation de la solution plusieurs fois. La solution incolore de l'acétal devient verte au commencement de l'insolation et vire ensuite sous l'action de la lumière vers le jaune et le jaune-brun. La substance obtenue a une faible teinte jaune et fond à 130-135°. On peut la recristalliser dans l'alcool isoamylique. Peu soluble dans les solvants usuels.

Analyse	$C_{19}H_{16}O_9N_2$	Calc.	C 54,80	H 3,84	N 6,72
		Tr.	53,99	3,66	6,70

Observation. — La substance (II) brûle encore plus difficilement que l'acétal (I); c'est pourquoi les analyses sont en général encore plus faibles que dans le cas précédent.

Azodérivé du o-nitrobenzylidène-1,2-o-nitrosobenzoyl-3-xylose. (III) $C_{25}H_{21}O_8N_3$.

Une solution de 0,2 g. isomère photochimique et 0,9 g. d'aniline dans 15 cm³ d'acide acétique glacial sont chauffés 1 heure au bain-

marie. On précipite avec de l'eau et la masse brute est recristallisée dans l'alcool isoamylique. Substance rouge brique F. 160-165° avec contraction préalable.

Analyse $C_{26}H_{21}O_5N_2$ Calc. N 8,55 Tr. N 8,37

o-Nitrobenzylidène-1,2-*o*-nitrosobenzoyl-3-benzoyl-5-xylose.

(IV) $C_{26}H_{20}O_{10}N_2$.

0,3 g. de produit photochimique (II), 1,5 g. de chlorure de benzoyle et 5 cm³ de pyridine sont agités 1/2 heure et laissés en repos 3 heures à la température ambiante. On verse ensuite dans 100 cm³ SO₄H₂ 10 0/0, lave par décantation avec de l'eau et laisse ensuite 16 heures la masse brute sous l'eau. La masse brute est recristallisée dans l'alcool éthylique 96 0/0. Substance avec une faible teinte jaune, F. 85-90°.

Analyse $C_{26}H_{20}O_{10}N_2$ Calc. C 60,00 H 3,84 N 5,38
Tr. 60,66 3,66 4,40

o-Nitrobenzylidène-cyclohexandiol-1,2. (V) $C_{13}H_{15}O_4N$.

1° 1 g. de cyclohexandiol-1,2 (double moléculaire F. 73°) est dissous en 3 cm³ SO₄H₂ 75 0/0 (1 : 1 en volumes), on ajoute 2 g. d'*o*-nitrobenzaldéhyde, agite 2 heures et laisse ensuite en repos 24 heures à la température ambiante. On verse la solution dans l'eau (environ 100 cm³). La masse brute, visqueuse qui se forme est macérée 4-5 heures avec environ 50 cm³ d'alcool éthylique dilué (1 : 1). On répète cette macération 3-4 fois. On enlève de la sorte l'excès d'*o*-nitrobenzaldéhyde qui n'a pas réagi. La substance brute qui reste est recristallisée dans la benzine (fraction 70-100°). Par refroidissement il se dépose de la solution benzénique l'acétal cristallin, blanc, F. 104-105°. La substance est insoluble dans l'eau, l'alcool éthylique dilué; facilement soluble dans l'alcool éthylique 96 0/0, chloroforme, benzène, etc.

Par évaporation de la benzine qui a laissé déposer l'acétal on obtient une portion huileuse à la température ambiante et qui cristallise par refroidissement à l'aide de la glace. L'obtention de cette substance n'étant pas constante (il s'agit probablement de l'isomère *cis*) on a ajourné l'étude.

2° 1 g. de cyclohexandiol-1,2 (double moléculaire), 1 g. d'*o*-nitrobenzaldéhyde et 1 g. de P₂O₅ sont intimement mélangés dans un mortier et ensuite chauffés à 40-45° dans un flacon d'Erlenmeyer, bouché pendant 6 heures, dans une étuve. Pour obtenir l'acétal pur, on procède exactement comme dans le cas précédent. Le rendement est plus faible que dans la synthèse précédente.

Analyse $C_{13}H_{15}O_4N$ Calc. C 62,65 H 6,02 N 5,62
Tr. 63,07 6,47 5,93

o-Nitrosobenzoyl-cyclohexandiol-1,2. (VIII) $C_{13}H_{15}O_4N$.

Une solution benzénique (0,5 g. d'acétal V dans 20 cm³ de benzène), exposée à la lumière solaire, se colore d'abord en vert et

ensuite laisse déposer l'isomère photochimique (VIII), blanc, cristallin, F. 145-146°, avec une violente décomposition. La substance est en général difficilement soluble, même à chaud, dans les solvants usuels. La solution de cet isomère est colorée en vert. (Fonction nitroso).

Analyse	$C_{11}H_{13}O_4N$	Calc.	C 62,65	H 6,02	N 53,62
		Tr.	63,06	6,21	5,67

L'azodérivé de l'isomère photochimique. (IX) $C_{19}H_{20}O_3N_2$.

0,2 g. d'isomère photochimique (VIII), 1 g. d'aniline et 15 cm³ d'acide acétique glacial sont chauffés, avec réfrigérant, 1 heure. On verse ensuite dans l'eau et ajoute une solution de HONa jusqu'à réaction alcaline. On filtre la substance précipitée, et on la dissout ensuite dans l'alcool éthylique 96 0/0 qui par évaporation laisse une huile rouge qui se durcit à la longue. (A cause de la petite quantité de substance la purification n'a pas été parfaite. Cependant, les analyses sont assez concordantes.)

Analyse	$C_{19}H_{20}O_3N_2$	Calc.	N 6,95	Tr.	8,79
---------	----------------------	-------	--------	-----	------

o-Nitrosobenzoyl-1-benzoyl-2-cyclohexandiol-1,2. (X) $C_{20}H_{19}O_5N$.

0,2 g. d'isomère photochimique (VIII), 4 cm³ de pyridine et 1 g. de chlorure de benzoyle sont agités 1/2 heure et laissés ensuite en repos 5-6 heures, à la température ambiante. La solution se colore en violet. On verse dans 100 cm³ SO₄H₂ 10 0/0, on décante la solution acide, lave par décantation avec de l'eau et laisse ensuite sous l'eau 14 heures. La substance brute est sous la forme d'une huile rougeâtre qu'on extrait à l'aide du benzène. On sépare la couche benzénique et par évaporation du benzène il reste une substance que l'on dissout dans l'alcool éthylique, précipite avec de l'eau filtrée et lave avec l'ammoniaque (pour enlever l'acide benzoïque). La masse qui reste est recristallisée plusieurs fois dans l'alcool éthylique. Substance blanche, F. 138-142° (fusion verte).

Observation. — On n'a pas réussi à obtenir ce dérivé benzoylé par la méthode de Baumann-Schotten, à l'aide de HONa 10 0/0.

Analyse	$C_{20}H_{19}O_5N$	Calc.	C 67,96	H 5,37	N 3,96
		Tr.	68,29	5,45	4,60

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Cluj. Roumanie.)

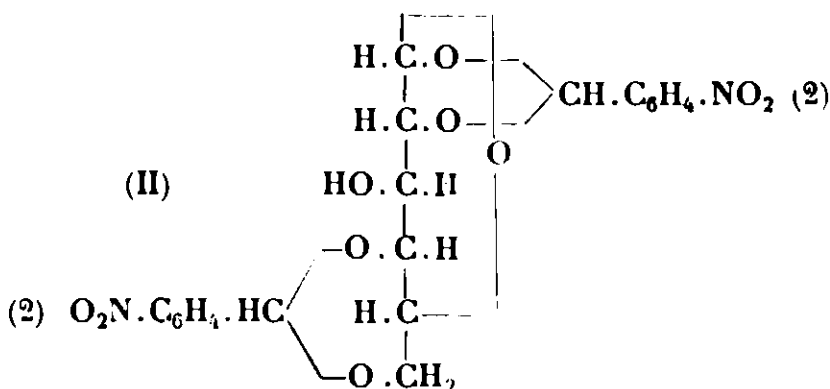
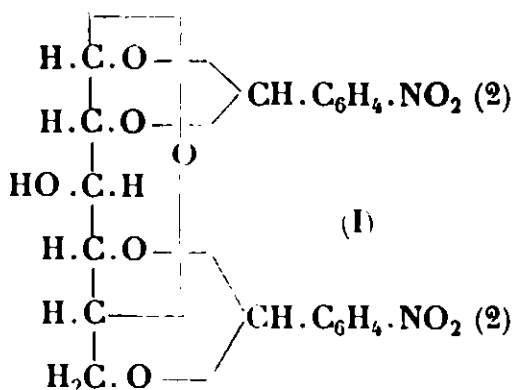
N° 3. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitrobenzylidène-acétals. (XIV) (1). (Constitution des di-o-nitrobenzylidène-acétals du glucose, galactose et mannose et de leurs produits d'isomérisation photochimique); par I. TANASESCU et M. IONESCU.

(19.5.1939.)

Par condensation du glucose, galactose et mannose avec l'o-nitrobenzaldéhyde, on obtient les di-o-nitrobenzylidènes respectifs, qui ne sont pas identiques. On a essayé de mettre en évidence cette non identité par hydrolyse, oxydation et réduction.

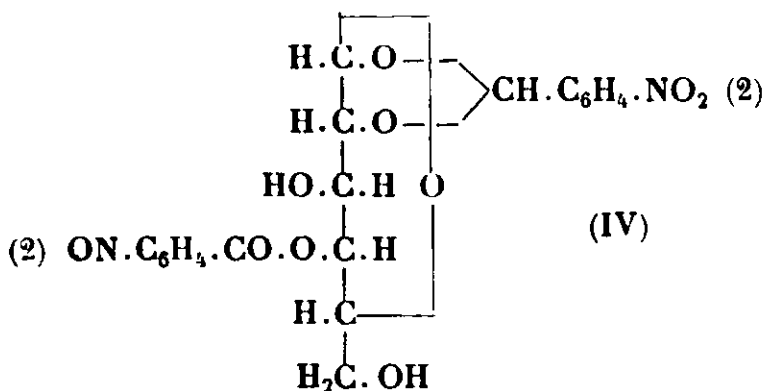
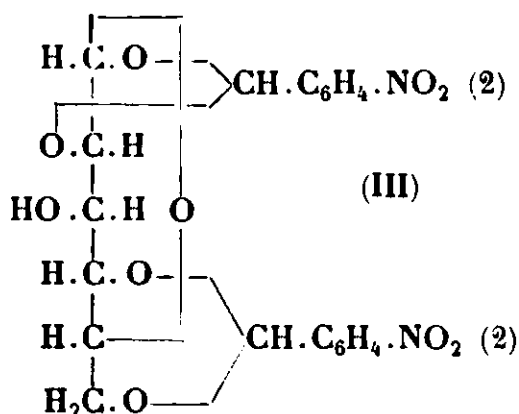
Ces trois acétals s'isomérisent sous l'action de la lumière en un produit unique. Cette identité a été vérifiée par le comportement de la substance envers l'oxydation et la réduction.

Par condensation du glucose, galactose et mannose avec l'o-nitrobenzaldéhyde sous l'action de P_2O_5 on a préparé les di-o-nitrobenzylidène-acétals respectifs (I, II, III) (2). Ces acétals ne sont pas identiques car leurs points de fusion sont assez différents entre eux, c'est-à-dire respectivement 125-130°, 90-95° et 85-90°. Ils sont optiquement inactifs.



(1) Note XIII, voir le mémoire précédent.

(2) I. TANASESCU et E. CRACIUNESCU, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1936, 3, 581; *Idem.* (5), 1936, 3, 1517. — I. TANASESCU et IONESCU, *Idem.* (5), 1936, 3, 1511.



On a démontré aussi antérieurement (2) que tous ces acétals, en solution chloroformique s'isomérisent en une substance (IV) qui est la même quel que soit l'acétal qui a été soumis à l'insolation. Ce produit unique (IV) qui s'obtient par isomérisation photochimique a un point de fusion 145° et donne des dérivés dont les points de fusions ainsi que les comportements physico-chimiques sont identiques. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de vérifier : d'abord si par acétalisation du glucose, galactose et mannose avec l'o-nitrobenzaldéhyde ces oses restent à la base des acétals obtenus (I, II, III), et ensuite de préciser quel est l'ose de base du produit (IV) obtenu par l'isomérisation photochimique des trois acétals. Quoique les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants, nous croyons cependant qu'il est nécessaire d'exposer nos essais dans cette direction afin d'indiquer les difficultés qu'on y rencontre.

Dans ce but nous avons tenté de faire l'hydrolyse des acétals (I, II, III) à l'aide de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Nous avons remarqué depuis longtemps que les o-nitrobenzylidène-acétals sont très stables envers les hydrolysants acides et basiques. C'est pourquoi il faut employer des hydrolysants énergiques, acides ou basiques mais dans ce cas l'ose qui est mis en liberté subit de profondes transformations sous l'action de l'acide ou de la base qui sert à l'hydrolyse ; c'est la grande difficulté à laquelle nous nous sommes heurtés. Nous avons tenté l'hydrolyse des trois acétals à l'aide de l'acide chlorhydrique dilué additionné d'une petite quantité d'alcool propylique (qui sert à la dissolution de l'acétal) mais dans ces conditions on n'a pu identifier, par exemple dans le cas de l'acétal du glucose, comme produit de l'hydrolyse, que l'o-ni-

trobenzaldéhyde et une infime quantité d'une substance à caractère d'ose qui a un point de fusion 75-77° et qui avec la phénylhydrazine engendre une hydrazone F. 120-130°. A cause de la petite quantité de substance on n'a pas pu isoler un produit parfaitement pur dont on puisse faire des analyses correctes. On a pu aussi préparer à partir des produits de l'hydrolyse une osazone F. 195-198°. Nous observons qu'il est très difficile d'identifier la nature de ces trois oses (glucose, galactose, mannose) à l'aide des osazones car leurs points de fusion sont très rapprochés ; de plus, ces points de fusion sont assez différents d'après les indications de la littérature.

Par hydrolyse des di-o-nitrobenzylidène-acétals du galactose et du mannose, les produits obtenus sont différents quoique l'allure de l'hydrolyse soit analogue.

Vues les grandes difficultés qu'on rencontre dans ces hydrolyses, nous avons essayé de préciser la nature différente des acétals du glucose, galactose et mannose par oxydation. Nous avons espéré que l'oxhydre secondaire, libre dans ces acétals (voir les formules) pourrait être oxydé jusqu'à la fonction carbonyle respective. A cette fin, nous avons employé l'acide azotique concentré, mais cet acide n'a donné qu'une hydrolyse car si le temps d'oxydation est court, on peut le séparer de l'o-nitrobenzaldéhyde et si on prolonge le temps d'oxydation on obtient de l'acide o-nitrobenzoïque, résultant de l'oxydation de l'o-nitrobenzaldéhyde mis en liberté. Quant au squelette des oses, il est probable que l'acide azotique le détruit complètement car nous n'avons pu récupérer aucune substance à caractère d'ose.

Tenant compte d'une observation antérieure d'après laquelle les acétals basiques sont beaucoup plus facilement hydrolysables que ceux nitrés, nous avons tenté d'abord de préparer un acétal basique, par condensation du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde avec le glucose sous l'action du P_2O_5 . Il nous a été impossible d'obtenir cet acétal. Ensuite, nous avons tenté de réduire la fonction nitro de ces acétals (I, II, III) en fonction aminée. La réduction a été effectuée d'abord à l'aide de l'hydrosulfite de sodium (voir la partie expérimentale) et on a obtenu dans ce cas une substance F. 138-142° qui est probablement un mélange de l'acétal initial et des substances réduites, car le pourcentage d'azote est élevé (ce qui indique un commencement de réduction) mais en même temps, la substance obtenue, en solution chloroformique s'isomérise sous l'action de la lumière (ce qui indique l'existence du groupement o-nitrobenzylidénique). Nous avons tenté la réduction de ces acétals à l'aide du sulfure de sodium. Dans ce cas aussi les résultats n'ont pas été tout à fait nets.

Quant à la réduction de ces substances à l'aide de la poudre de zinc en solution alcoolique, diluée nous n'avons pu faire autre chose que de vérifier l'insuccès indiqué (3) dans un mémoire précédent.

Nous avons aussi tenté de réduire la fonction nitro en fonction

(3) I. TANASESCU et E. CRACIUNESCU, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1936, 3, 1517.

amino à l'aide de l'hydrogène en présence de catalyseurs (noir de platine ou paladium Mohr) en solution d'alcool méthylique, éther acétique ou acide acétique, mais dans la plupart des cas on a récupéré intégralement la substance initiale.

Quoique ces résultats soient loin d'être nets, nous avons cependant pu acquérir la conviction que les *o*-nitrobenzylidène-acétals du glucose, galactose et mannose sont différents.

En ce qui concerne l'isomère photochimique F. 145° (IV) nous avons tenté de faire une hydrolyse analogue à celle qu'on a effectué sur des substances similaires (4). Dans ce cas on obtient des substances visqueuses d'une couleur rouge foncé, dont on ne peut séparer aucun produit parfaitement défini. C'est pourquoi nous avons renoncé à poursuivre cette hydrolyse.

En tenant compte de la constitution du produit photochimique (IV) nous avons espéré que par oxydation la fonction alcoolique primaire serait transformée en une fonction carboxylique. En effet, par oxydation à l'aide de l'acide azotique, à froid, pendant 3-4 jours, on obtient en très petite quantité une substance à caractère acide, jaunâtre, F. 130-135°. Si l'oxydation ne dure que quelques heures, la substance obtenue fond à 148-150° et n'a plus le caractère acide. A cause des petites quantités isolées, on n'a pas pu établir leur structure, mais elles sont les même, quel que soit l'acétal dont on a obtenu le produit (IV) par isomérisation photochimique.

Par réduction du produit photochimique (IV) à l'aide du SNa_2 , on obtient des substances dont on peut préparer une hydrazone F. 130-146° sans toutefois préciser la nature des oses mis en liberté.

Quoique dans le cas des produits photochimiques nous n'ayons pas pu obtenir aussi des substances bien définies, nous nous sommes cependant convaincus, à la suite de ces recherches, que les isomères (IV) obtenus par isomérisation photochimique des acétals du glucose, galactose et mannose (I, II, III) sont absolument identiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Hydrolyse du di-o-nitrobenzylidène-glycose (4).

0,5 g. d'acétal (I), 30 cm³ d'alcool propylique, 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 15 cm³ d'eau, sont portés à l'ébullition, avec réfrigérant, deux heures. La solution jaunâtre obtenue est évaporée en grande partie dans une capsule au bain-marie et ensuite sous vide, dans un dessiccateur à SO_4H_2 concentré et HOK. Après l'évaporation complète de la solution on traite avec une petite quantité d'eau et filtre la substance solide aciculaire formée et qui est l'*o*-nitrobenzaldéhyde. (Réaction de l'indigo.)

La solution aqueuse est de nouveau évaporée à sec dans un dessiccateur à SO_4H_2 et HOK à froid. Il reste une substance visqueuse qu'on lave par décantation 2-3 fois, avec une petite quantité d'éther éthylique et ensuite par addition d'alcool éthylique absolu, la subs-

(4) I. TANASESCU et I. ILIESCU, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1938, 5, 1446.

tance devient solide et on peut la filtrer. La substance étant très hygroscopique doit être mise rapidement à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur à vide. Substance blanche, F. 75-77° sans azote dans la molécule. Le rendement est très faible. En effet, à partir d'un gramme d'acétal on n'obtient que quelques milligrammes de produit d'hydrolyse F. 75-77° et la substance n'est pas parfaitement pure, car par combustion elle laisse un résidu minéral. C'est pourquoi on ne peut pas attribuer toute leur importance aux données analytiques. En voilà un exemple :

Calc. pour $C_6H_{11}O_6$	C 40,00	H 6,66
Tr.	31,61	6,69

A partir de cette substance (F. 75-77°) on a obtenu par condensation avec la phénylhydrazine, en solution d'acide acétique glacial, à froid, probablement une hydrazone, F. 120-130°, qui ne correspond à aucune des hydrazones connues des hexoses.

On a fait aussi de petites variantes dans cette opération : pour éviter la concentration de l'acide chlorhydrique, par évaporation, on a neutralisé avec CO_3Na_2 , la solution après hydrolyse et ensuite on a évaporé jusqu'à un petit volume. On filtre et on sépare de la sorte l'*o*-nitrobenzaldéhyde formé et la majeure partie du chlorure de sodium. La solution aqueuse est ensuite traitée avec quelques cm^3 d'acide acétique glacial et quelques gouttes de phénylhydrazine. On chauffe au bain-marie 1 heure en ayant soin de compléter l'eau qui s'évapore. On obtient une osazone qui par recristallisation dans l'alcool éthylique dilué a un point de fusion 195-198°.

Analyse	$C_{18}H_{15}O_4N_3$	Calc. N 15,64	Tr. N 14,94
---------	----------------------	---------------	-------------

Il s'agit donc d'une osazone d'un hexose sans qu'il nous soit possible de préciser la nature de cet hexose.

En hydrolysant de la même manière les di-*o*-nitrobenzylidène-acétals du galactose et du mannose on obtient des produits analogues mais qui ne sont pas identiques avec ceux obtenus dans l'hydrolyse précédente.

*Oxydation du di-*o*-nitrobenzylidène-glucose (I).*

1° 1 g. d'acétal (I), 10 cm^3 NO_3H concentré sont laissés à la température ambiante 8 heures. On introduit cette solution azotique dans un entonnoir à séparation et on extrait avec de l'éther éthylique. On sépare la couche étherée dont par évaporation il reste une substance qui par recristallisation dans l'alcool éthylique dilué fond à 147°. L'analyse élémentaire démontre qu'il s'agit de l'acide *o*-nitrobenzoïque.

Analyse	$C_7H_5O_4N$	Calc. N 8,38	Tr. N 8,18
---------	--------------	--------------	------------

2° 0,5 g. d'acétal et 5 cm^3 NO_3H concentré, sont laissés à la température ambiante 1 heure. L'acétal entre en solution. On verse cette solution acide dans 50 cm^3 d'eau et on extrait la solution

aqueuse avec de l'éther éthylique qui par évaporation laisse l'*o*-nitrobenzaldéhyde. (Réaction de l'indigo.)

Réduction du di-o-nitrobenzylidène-glucose (I) avec $S_2O_4Na_2$.

0,5 g. d'acétal, 25 cm³ d'acétone, 25 cm³ d'alcool éthylique et hydrosulfite de sodium en excès (ca. 2 g.) sont portés à l'ébullition pendant 2 heures. On filtre ensuite à chaud et par refroidissement et évaporation de l'acétone il dépose une substance F. 138-142°. Les données analytiques de cette substance indiquent qu'il a, au moins partiellement, une réduction du groupement nitro, car la quantité d'azote est augmentée (approximativement d'un pour cent) mais il reste aussi une grande quantité de l'acétal initial car la masse brute obtenue dans cette réduction, par dissolution dans le chloroforme et exposition à la lumière solaire engendre l'isomère photochimique (IV) ce qui démontre l'existence d'un groupement *o*-nitrobenzylidénique, non réduit.

Réduction du di-o-nitrobenzylidène-glucose (I) avec SNa_2 .

0,1 g. d'acétal du glucose (I), 20 cm³ d'alcool éthylique 96 0/0 et 0,2 g. SNa_2 sont portés à l'ébullition pendant 4 h. 1/2. La solution alcoolique bouillante est décantée; dans le flacon il reste une substance huileuse. La solution alcoolique précipite par refroidissement. On filtre. La substance filtrée est blanche, n'a pas d'azote dans la molécule et par addition d'acide azotique se dissout avec effervescence. La solution acétique de cette substance diluée avec de l'eau et additionnée de quelques gouttes de phénylhydrazine engendre après quelques heures une substance qui par recristallisation dans l'alcool éthylique dilué fond à 155-165° (α -phénylhydrazone du glucose?).

La substance huileuse qui est restée dans le flacon, après décantation de l'alcool éthylique, est formée par l'acétal initial. On peut l'extraire avec du benzène, évaporer le benzène et recristalliser dans l'alcool isoamylique.

Les acétals du galactose et du mannose (II, III) se comportent d'une manière analogue. Nous ne sommes pas en situation de pouvoir affirmer quels hexoses sont mis en liberté de ces trois acétals.

Pour la réduction à l'aide de la poudre de zinc et la réduction catalytique, voir la partie théorique.

Hydrolyse du produit photochimique (IV), voir la partie théorique.

Oxydation du produit photochimique (IV) obtenu à partir des acétals du glucose, galactose et mannose (I, II, III).

1 g. de produit photochimique (IV) et 10 cm³ NO_3H concentré, sont agités dans un flacon d'Erlenmayer, bouché, et ensuite laissés en repos 3-4 jours. La solution se colore intensément en rouge

foncé. Par addition d'eau, la solution acide laisse précipiter une petite quantité de substance à caractère acide (soluble dans l'ammoniaque). La substance a une faible teinte jaune et on peut l'obtenir en quantité plus appréciable par extraction de la solution acide avec de l'éther éthylique et ensuite avec de l'alcool benzylique chauffé, dont elle dépose par évaporation à sec, sous vide, F. 130-135°.

Si au lieu de quelques jours l'oxydation n'est effectuée que pendant quelques heures, on obtient une autre substance, F. 148-150°, qui n'a plus le caractère acide.

Les produits photochimiques (IV) obtenus à partir des trois acétals (I, II, III) se comportent d'une manière absolument identique.

A cause de la petite quantité de substance qu'on a pu préparer, nous n'avons pas pu effectuer les purifications qui permettent des analyses élémentaires.

Réduction des produits photochimiques (IV) avec SNa_2 .

0,5 g. de produit photochimique (IV), 50 cm³ d'alcool éthylique et 1 g. de SNa_2 sont mis à bouillir au réfrigérant pendant 4 heures. On filtre ensuite et à la solution alcoolique on ajoute 1 g. de chlorhydrate de β -naphtylhydrazine, on filtre et laisse en repos 12 heures. Il dépose une substance cristalline qui par recristallisation dans l'alcool éthylique 96 0/0 fond à 248-250°.

La substance visqueuse qui reste dans le ballon est dissoute dans l'eau, neutralisée avec l'acide acétique et par addition de quelques gouttes de phénylhydrazine, il dépose une substance brune avec un point de fusion très élevé.

Si au lieu de β -naphtylhydrazine, on emploie quelques gouttes de phénylhydrazine, on obtient une hydrazone F. 130-140°.

(Laboratoire de Chimie organique de
l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 4. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitrobenzylidène-acétala (XV) (1). (Essais de synthèses de disaccharides); par I. TANASESCU et M. IONESCU.

(19.5.1939.)

Les isomères obtenus par insolutions des o-nitrobenzylidène-acétals des polyols, en général et des oses et des osides en particulier, subissent par échauffement en solution chloroformique ou de dioxan, en présence de OAg_2 ou d'acétate de mercure, des transformations profondes.

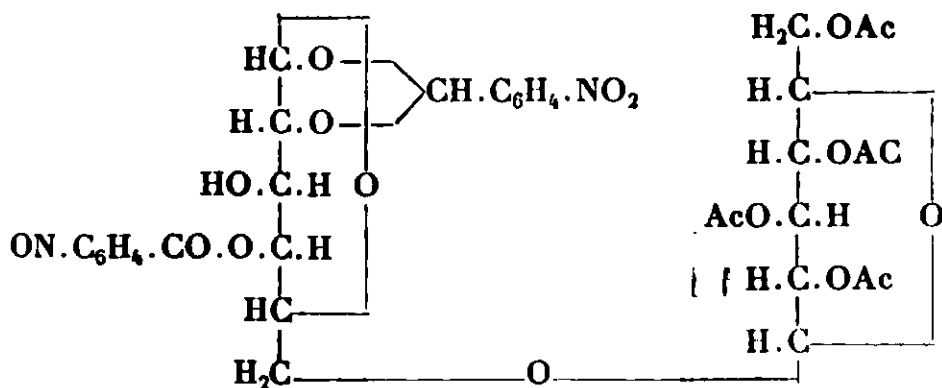
L'acétobromoglucose, chauffé en solution beazénique, en présence d'acétate de mercure, fournit un octa-acétyl-disaccharide, F. 130°, optiquement inactif, de type tréhalosique. Par désacétylation on a obtenu un disaccharide F. 90°, (décomposition à 110°), optiquement inactif, de type tréhalosique.

(1) Note XIV, voir le mémoire précédent.

Dans plusieurs mémoires antérieurs on a démontré que les *o*-nitrobenzylidène-acétals des polyols subissent sous l'action de la lumière solaire une isomérisation qui est accompagnée de la mise en liberté d'un oxhydre acylable. Ce comportement nous a permis de supposer que les *o*-nitrobenzylidène-dérivés des oses et des osides et surtout leurs isomères photochimiques pourraient être le point de départ pour une série de synthèses des disaccharides par leur condensation avec l'acétobromoglucose.

A cet effet, nous avons tenté la condensation des di-*o*-nitrobenzylidène-glucose, galactose et mannose (voir les formules dans le mémoire précédent, I, II, III) et qui ont un oxhydre libre, avec l'acétobromoglucose. Nos essais, dans ce cas n'ont pas réussi. Le fait n'est pas surprenant si l'on tient compte d'une observation faite antérieurement (2) d'après laquelle les oxydrides secondaires ne sont pas acylables. On a employé comme agent condensant l'oxyde d'argent (3) ou l'acétate de mercure (4).

Nous avons constaté que dans le cas où la condensation a été effectuée sous l'action du Ag_2O on récupère les substances initiales tandis que dans le cas où cette condensation s'effectue sous l'action de l'acétate de mercure, à côté des substances initiales on obtient aussi en petite quantité une substance blanche, cristalline, F. 130° qui n'a pas d'azote dans la molécule. Si au lieu des acétals I, II, III, on a employé la produit photochimique (IV), (voir la formule dans le mémoire précédent) résultant de l'isomérisation de ces trois acétals, par condensation avec l'acétobromoglucose, dans les mêmes conditions, on obtient une substance F. 175° et que nous avons d'abord, supposé être le disaccharide attendu, c'est-à-dire un 6-(β -*d*-glucosido-)-*d*-glycose, (respectivement galactose, mannose) et qu'on pourrait représenter par la formule suivante (5).



Nous observons que dans le cas où la condensation du produit photochimique avec l'acétobromoglucose a été faite sous l'action de l'acétate de mercure on obtient de nouveau la substance blanche, F. 130° . Une étude plus approfondie de ces comportements nous a

(2) I. TANASESCU et I. ILIESCU, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1938, 5, 1446.

(3) P. BIEGEL et O. WIDMAYER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1930, 69, 1219.

(4) GEZA ZEMPLÉN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1930, 63, 1820.

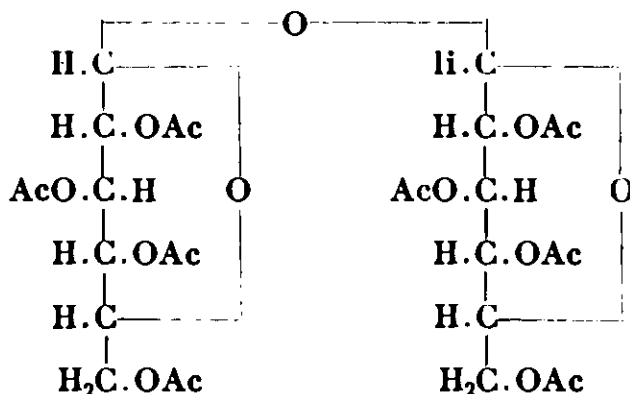
(5) Voir la Dissertation Nr, 78, Faculté ès Sciences de l'Université de Cluj (I. ILIESCU).

permis d'élucider en grande partie le mécanisme de ces réactions. En effet nous avons pu constater que sous l'action, soit de Ag_2O , soit de l'acétate de mercure, le produit photochimique (IV) subit une transformation car on obtient toujours le produit F. 175° même si on effectue la réaction en absence totale d'acétobromoglucose. Quelle que soit l'origine du produit photochimique (IV), c'est-à-dire indifféremment s'il provient de l'isommérisation du di-*o*-nitrobenzylidène-acétal du glucose, galactose ou mannose on obtient le même produit F. 175°, ce qui confirme une fois de plus l'identité de cette substance (IV) (voir le mémoire précédent).

La transformation sous l'action de l'oxyde d'argent et de l'acétate de mercure des isomères photochimiques des *o*-nitro-benzylidène-acétals des polyols, paraît être un phénomène très général car, dans les mêmes conditions l'*o*-nitrobenzoyle-*o*-nitrobenzylidène-pentaérytrol (6) et l'*o*-nitrobenzoyle-cyclohexanediol-1.2 (7), se transforment aussi dans des substances dont les constitutions n'ont pas été étudiées encore.

Le produit obtenu par transformation du produit photochimique (IV) et qui fond à 175° contient dans sa molécule, encore au moins, un groupement *o*-nitrobenzylidénique car, par insolation de sa solution chloroformique on obtient un isomère photochimique F. 180-182° qui précipite et on peut le séparer par filtration. Les données analytiques indiquent qu'il s'agit en effet d'un isomère du produit F. 175°. Nous n'avons pas étudié non plus la constitution de cette substance F. 180-182°.

En échange nous avons réussi d'élucider la constitution du produit F. 130° dont la formation a été mentionnée comme produit secondaire dans les synthèses précédentes sous l'action de l'acétate de mercure. Nous avons pu constater qu'il s'agit d'une autocondensation de l'acétobromoglucose avec formation d'un octa-acétyl-tréhalose.



En comparant les constantes de ce nouveau octa-acétyl-tréhalose nous avons constaté qu'elles sont différentes de toutes celles indiquées dans la littérature. Il s'agit probablement d'un tréhalose racémique car il est optiquement inactif.

Par desacétylation à l'aide de méthylate de sodium (8) on obtient

(6) I. TANASESCU, *Bull. Soc. Sci. Cluj*, 1924, 11, 111.

(7) I. TANASESCU et M. IONESCU, voir le Mémoire XIII, précédent.

(8) GEZA ZEMPLEN, *Ber.*, 1936, 69, 1829.

le disaccharide F. 90° (avec décomposition à 110°) qui n'est pas réducteur (type tréhalosique) et qui est aussi optiquement inactif.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Transformation de l'isomère photochimique (IV) sous l'action de l'oxyde d'argent.

3 g. de produit photochimique (IV) et 3 g. de Ag_2O dans 100 cm³ de dioxane ou de chloroforme anhydre sont chauffés (avec réfrigérant) au bain-marie, pendant 3 heures. On filtre. Si la solution est colorée intensément, on la décolore par ébullition avec du charbon animal. Par addition de benzine, à cette solution, il précipite le produit de condensation qu'on filtre et purifie par dissolution dans le chloroforme et précipitation avec de l'éther anhydre. Dans la masse d'oxyde d'argent et de charbon animal reste une quantité appréciable de produit photochimique (IV) qui n'a pas été transformée et qu'on peut extraire par ébullition avec du dioxan, précipitation avec de la benzine et recristallisation dans l'alcool isoamylique, F. 145°.

Analyse élémentaire du produit F. 175°.

Tr.	C 51,92	H 4,82	N 5,29
	52,96	5,32	5,71
	52,43	4,75	5,26

Observation. — Si dans la synthèse précédente, on ajoute aussi 3 g. d'acétobromoglucose on obtient le même produit F. 175° et récupère une grande quantité de l'acétobromoglucose.

Insolation du produit de transformation F. 175°.

La solution chloroformique du produit F. 175°, par exposition à la lumière solaire laisse précipiter un produit photochimique F. 180-182°.

Analyse élémentaire Tr. N 5,44 5,48

Transformation de l'isomère photochimique (IV) sous l'action de l'acétate de mercure.

1 g. de produit photochimique et 0,5 g. d'acétate de mercure sont chauffés avec 20 cm³ de dioxan anhydre, au bain-marie pendant 2 heures. On ajoute ensuite une solution de 2 g. d'acétate de sodium cristallisé dans 60 cm³ d'alcool éthylique 96 0/0. En continuant de chauffer avec réfrigérant, au bain-marie on introduit un courant de H_2S jusqu'à ce que tout le mercure soit précipité. On laisse refroidir et filtre sur un filtre anorganique. (Au cas où la solution est colorée en brun, on peut la décolorer à l'aide de charbon animal). A la solution filtrée on ajoute de l'eau et le précipité formé est filtré et purifié par dissolution dans le chloroforme et précipitation avec de la benzine (portion distillée entre 100-120°).

La substance pure fond à 175° et est en tous points identique avec celle obtenue auparavant.

Analyse élémentaire Tr. C 51,34 H 4,66 N 5,12

Une solution chloroformique de cette substance (F. 175°) laisse déposer par insolation un isomère qui est en tous points identique avec celui obtenu dans les cas précédent, F. 180-182°.

Analyse élémentaire Tr. C 50,76 H 4,51 N 5,44

Observation. — Si dans cette synthèse on ajoute encore 1,5 g. d'acétobromoglucose on obtient comme produit principal toujours la substance F. 175° et à côté d'elle, par évaporation de la solution une petite quantité de substance blanche, cristalline, qu'on peut recristalliser dans l'eau, F. 130°.

Synthèse de l'octa-acétyl-tréhalose, racémique.

2,5 g. d'acétobromoglucose, 0,5 g. d'acétate de mercure desséché et 50 cm³ de benzène anhydre sont chauffés (avec réfrigérant) pendant 2 heures. On ajoute ensuite une solution de 2 g. d'acétate de sodium cristallisé en 60 cm³ d'alcool éthylique 96 0/0 et on introduit un courant de SH₂ en continuant de chauffer au bain-marie. On filtre le SHg formé et la solution est évaporée sous pression réduite, au bain-marie. Il dépose une substance qu'on recristallise d'abord dans l'alcool éthylique 96 0/0 et ensuite dans l'eau. La substance fond à 130°. Elle est formée de cristaux aciculaires, très fins et elle est optiquement inactive.

Analyse élémentaire C₂₂H₃₂O₁₁ Calc. C 49,55 H 5,60
Tr. 48,97 5,30

Désacétylation de l'octa-acétyl-tréhalose

0,5 g. d'octa-acétyl-tréhalose sont dissous dans 15 cm³ d'alcool méthylique absolu et on ajoute 1 cm³ de méthylate de sodium N/10.

On chauffe au bain-marie (avec réfrigérant) 10 minutes. On précipite ensuite avec de l'éther éthylique. Substance blanche, très hygroscopique. F. 90°, avec décomposition à 110°. La substance est optiquement inactive et ne réduit pas la solution de Fehling. A cause de la grande hygroscopicité d'une part, et comme d'autre part la substance brûle très difficilement, les données analytiques sont en général faibles. Une étude approfondie de ce nouveau tréhalose est en cours.

Laboratoire de Chimie Organique de
l'Université de Cluj, Roumanie.

N° 5. — Sur les alcaloïdes de *Aconitum talaesicum*.1^{er} mémoire sur les alcaloïdes des aconites;

par R. KONOWALOWA et A. ORÉKHOFF.

(31.5.1939.)

On a isolé de *Aconitum talassicum* quatre alcaloïdes nouveaux : la talatisine $C_{20}H_{28}NO_3$, la talatisamine $C_{22}H_{30}NO_3$, la talatisidine et l'isotalatisidine isomères $C_{22}H_{30}NO_3$. Les formules de ces bases peuvent être développées de la manière suivante : talatisine $C_{19}H_{27}(N.CH_3)(OH)_2$, talatisamine $C_{19}H_{27}(NH)(OH)(OCH_3)_2$, talasidine et isotalatisidine $C_{19}H_{27}(N.C_2H_5)(OH)_2(OCH_3)_2$. Ces schémas peuvent être ramenés à un noyau fondamental unique $C_{19}H_{27}N$.

Malgré le nombre considérable de travaux consacrés à l'étude des alcaloïdes extraits de diverses espèces d'aconites, nos connaissances sur la nature chimique de ces corps sont encore assez limitées. Nous sommes assez bien renseignés sur la partie, pour ainsi dire périphérique de leurs molécules, mais la structure du système cyclique dont ils dérivent, nous échappe entièrement. La lenteur du progrès dans ce domaine s'explique en partie par la complexité des molécules en question, en partie par les nombreuses difficultés expérimentales, qui surgissent à chaque pas au cours de leur étude.

Suivant une proposition de Dunstan et Henry (1) les alcaloïdes des aconites peuvent être subdivisés en deux grands groupes.

1. Groupe des « aconitines » qui sont des corps de composition compliquée et ayant le caractère d'éthers-sels d'amino-alcools polyatomiques, contenant trois ou quatre groupes méthoxyles (« aconines »). Ils sont dédoublés par hydrolyse en aconine et en deux acides, dont l'un est presque toujours de l'acide acétique (2), tandis que le deuxième est un acide de la série aromatique.

2. Groupe des « atisines », de composition relativement simple, n'ayant pas le caractère d'éthers-sels et indédoublables par hydrolyse.

En ce qui concerne le groupe des « aconitines », la plus grande confusion a régné pendant longtemps quant à leur composition, à leur individualité et à leurs relations réciproques.

Ce n'est que vers 1925-1929 que R. Majima et ses collaborateurs (3) ont réussi à éclaircir le sujet et à montrer que les corps, désignés sous le nom « d'aconitine » et de « japaconitine », étaient en réalité des mélanges de trois alcaloïdes : l'aconitine proprement dite $C_{34}H_{47}NO_{11}$, la mésaconitine $C_{33}H_{45}NO_{11}$ et l'hypaconitine $C_{33}H_{45}NO_{10}$. La proportion relative de ces trois bases varie forte-

(1) DUNSTAN et HENRY, *J. Chem. Soc.*, 1905, 37, 1650.(2) La seule exception connue est celle de la lycaconitine qui donne par hydrolyse de l'acide succinique, à côté d'acide anthranilique. SCHULZE, *Arch. Pharm.*, 1913, 251, 8.(3) R. MAJIMA, *Lieb. Ann.*, 1929, 476, 203.

ment d'une espèce d'aconite à l'autre. C'est ainsi par exemple que *Aconitum mandschuricum* contient presque exclusivement de la mésaconitine, tandis que *Aconitum Zuccarini* accuse une teneur de 70 0/0 d'aconitine, et 30 0/0 de mésaconitine, à côté de traces de hypaconitine ; enfin *Aconitum senanense*, *Ac. kamtschaticum* et *Ac. tortuosum* ne contiennent, presque exclusivement, que de l'hypaconitine.

Un fait extrêmement intéressant, concernant la constitution de ces corps a été trouvé récemment par W. Jacobs et Elderfield (4) et confirmé peu après par Freudenberg (5), ainsi que par Majima et Tamura (6). Ces auteurs ont trouvé que l'azote de l'aconitine est lié non pas à un groupe méthyle, comme cela est le cas pour tous les alcaloïdes contenant un azote alcoylé, mais à un groupe éthyle. La seule différence entre l'aconitine et la mésaconitine consiste dans le remplacement du groupe C_2H_5 de la première par CH_3 dans la deuxième.

La pseudoaconitine (isolée de divers aconites des Indes) contient très probablement aussi un C_2H_5 fixé à l'azote, étant donné que T. Henry et Sharp (7) ont constaté la formation d'aldéhyde acétique au cours de son oxydation.

Ces constatations nous permettent de développer les formules des alcaloïdes du groupe des « aconitines » de la manière suivante :

Aconitine.....	$C_{40}H_{40}(N.C_2H_5)(OH)_3(OCH_3)_4(OCOCH_3)(OCOC_6H_5)$
Mésaconitine.....	$C_{40}H_{40}(N.CH_3)(OH)_3(OCH_3)_4(OCOCH_3)(OCOC_6H_5)$
Hypaconitine.....	$C_{40}H_{40}(N.CH_3)(OH)_2(OCH_3)_4(OCOCH_3)(OCOC_6H_5)$
Pseudoaconitine....	$C_{40}H_{40}(N.C_2H_5)(OH)_2(OCH_3)_4(OCOCH_3)[OCOC_6H_5(OCH_3)_2]$
Indaconitine.....	$C_{40}H_{40}(N.C_2H_5)(OH)_2(OCH_3)_4(OCOCH_3)(OCOC_6H_5)$
Bikhaconitine.....	$C_{40}H_{40}(N.C_2H_5)(OH)(OCH_3)_4(OCOCH_3)(OCOC_6H_5)$
Lappaconitine.....	$C_{40}H_{42}(N.CH_3)(OCH_3)_3(OH)_2(OCOC_6H_4.NH.COCH)$ (8)

En remplaçant dans ces formules tous les groupes substituants par l'hydrogène, nous voyons, qu'elles se réduisent toutes à une expression unique, à savoir à la formule $C_{19}H_{28}(NH)$ ou $C_{19}H_{29}N$. Ce fait fait surgir l'idée que toutes ces bases pourraient peut-être provenir d'un noyau central unique et ne se différencier que par le nombre et la disposition des groupes OH et CH_3O .

Cette idée ne peut, à l'heure actuelle, être envisagée que comme une hypothèse tout à fait provisoire, émise sous toute réserve. En effet, il serait prématuré de parler de l'existence réelle (et non pas seulement schématique) d'un noyau unique, vu que ce noyau n'a pas encore été obtenu expérimentalement et qu'il demeure pour le moment à l'état de composé purement hypothétique. Toutefois, la possibilité de ramener, ne serait-ce que d'une manière schématique, tout cet ensemble de bases compliquées, à une formule unique, nous semble être assez remarquable et méritant d'être signalée.

(4) W. JACOBS et ELDERFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1059.

(5) FREUDENBERG, *Ber.*, 1936, 69, 1962.

(6) MAJIMA et TAMURA, *Lieb. Ann.*, 1936, 526, 116.

(7) HENRY et SHARP, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1105.

(8) Cette formule de la lappaconitine est basée sur les résultats acquis dernièrement dans notre laboratoire.

Quant au groupe des « atisines », il n'est que très peu étudié et ne compte qu'un petit nombre de représentants.

Le représentant-type de ce groupe est l'atisine (extraite de *Aconitum heterophyllum*) étudiée par Jowett (9), Lawson (10) et par A. Goris (11). Ce dernier auteur ayant montré que le corps décrit jusqu'à présent sous le nom d'atisine, représente en réalité un mélange de deux bases, toute la chimie de cet alcaloïde devient sujette à révision.

Quant aux autres termes de ce groupe, la palmatisine (isolée de *Ac. palmatum*) et les deux bases néoline et néopelline (12) extraites des résidus de fabrication de l'aconitine, nous ne savons presque rien à leur sujet.

L'étude des bases de ce groupe présente le plus grand intérêt, car leur composition relativement simple permet d'espérer arriver plus rapidement à la solution du problème de leur constitution. C'est probablement la rareté de la matière première, ainsi que sa faible teneur en alcaloïdes, qui s'opposent à un progrès plus rapide de ce domaine.

On rencontre en U. R. S. S. environ 50 espèces d'aconits, qui n'ont presque pas été étudiées au point de vue chimique.

Nous avons commencé une série de recherches dans cette direction et nous publions dans la présente note nos résultats obtenus au cours de l'étude *Aconitum talassicum*.

Aconitum talassicum M. Pop. est une espèce d'aconite assez rare, qui se rencontre dans la chaîne de montagnes du Talass-Alataou (Asie Centrale) où elle croît à une altitude de 2500-3000 mètres au-dessus du niveau de la mer. Elle présente, au point de vue morphologique, la plus grande ressemblance avec *Aconitum tianschanicum* Fedtsch, mais elle s'en différencie totalement au point de vue chimique.

Tandis que *Aconitum tianschanicum* contient, d'après nos essais, principalement de l'aconitine, l'*Aconitum talassicum* contient, comme nous le verrons plus loin, une série de bases d'un caractère tout différent.

Le matériel avec lequel nous avons travaillé (racines et tubercules) a été recueilli par notre collaborateur S. Yunoussoff en été 1937 dans la vallée de Tchatkal (Talass-Alataou).

L'extraction, faite dans les conditions usuelles, a révélé une teneur élevée en alcaloïdes totaux (soit 1,5 0/0), mais l'isolement de bases pures et cristallisées a rencontré tout d'abord des difficultés considérables.

Ce n'est qu'après une longue série d'essais variés, que nous avons trouvé un procédé (basé sur une précipitation fractionnée des perchlorates, ainsi que sur l'emploi de dissolvants divers), permettant d'isoler une partie des bases à l'état pur et cristallisé. Nous avons pu obtenir ainsi à l'état cristallisé quatre alcaloïdes

(9) JOWETT, *J. Chem. Soc.*, 1896, 69, 1518.

(10) LAWSON et TOPPS, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1640.

(11) A. GORIS, *C. R.*, 1937, 205, 1007.

(12) FREUDENBERG et ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2572.

nouveaux, se caractérisant par une composition relativement simple ; aucun d'eux n'accuse le caractère d'éther-sel. Ces bases peuvent par conséquent être rangées dans le groupe des « atisines ». C'est pourquoi nous faisons dériver leurs noms du nom d'« atisine ».

La première base, nommée *talatisine* possède la composition $C_{20}H_{29}O_3N$; c'est un corps bien cristallisé ayant F. 246-246°, 5, $[\alpha]_D = +37^\circ, 7$. Le dosage des groupements fonctionnels montre la présence de trois groupes oxhydryles. Cette conclusion est confirmée par la formation d'un dérivé triacétylé $C_{20}H_{26}N(O.COCH_3)_3$ cristallisé, régénérant par hydrolyse l'alcaloïde primitif.

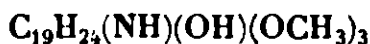
Traitée par le chlorure de thionyle, la talatisine échange ses trois oxhydryles contre le chlore, en donnant un trichlorure $C_{20}H_{26}NCl_3$ cristallisé. La talatisine est une base de caractère nettement non saturé : elle fixe par hydrogénation catalytique (de même que son dérivé triacétylé) assez facilement deux atomes d'hydrogène.

En admettant qu'elle contient un groupe méthyle, fixé à l'azote, nous pouvons développer sa formule de la manière suivante :

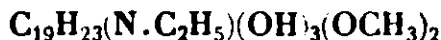


La deuxième base, à laquelle nous avons donné le nom de *talatisamine*, possède une composition plus compliquée, correspondant à la formule $C_{22}H_{35}NO_4$. Cette base, dont la quantité dans le mélange est dominante, est un corps bien cristallisé F. 144-146°, optiquement inactif. L'analyse démontre la présence de trois méthoxyles, ainsi que de deux hydrogènes actifs. Comme elle ne contient que quatre atomes d'oxygène, il est probable que c'est une base secondaire, contenant un groupe NH. Cette conclusion, basée sur les résultats de l'analyse, demande évidemment à être confirmée par d'autres voies.

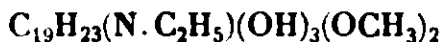
En admettant provisoirement la présence d'un groupe NH, nous pouvons développer la formule de la talatisamine de la manière suivante :



Le troisième alcaloïde, la *talatisidine*, possède la composition $C_{23}H_{37}NO_5$. C'est un corps cristallisé lévogyre ($[\alpha]_D = -20^\circ$), ayant un P. F. assez élevé (220-221°). L'analyse démontre la présence de deux groupes méthoxyles et de trois oxhydryles. En admettant que l'azote est lié à un groupe éthylé (comme dans l'acontine), sa formule développée devient :



Enfin, la quatrième base que nous avons isolée, est un isomère de la talatisidine ; c'est pourquoi nous lui assignons le nom de *isotalatisidine*. Cette base cristallisée est optiquement inactive. L'analyse démontre qu'elle possède les mêmes groupements fonctionnels que la talatisidine. La formule développée serait par conséquent :



Elle se différencie des autres alcaloïdes de ce groupe par sa solubilité relativement grande dans l'eau chaude, au sein de laquelle elle cristallise en gros prismes, F. 115-117° contenant de l'eau de cristallisation. Par dessiccation dans le vide on obtient la forme anhydre, F. 139-140°, cristallisant en petites aiguilles.

En comparant les formules développées des quatre alcaloïdes :

Taiatisine	$C_{19}H_{23}(N \cdot CH_2)(OH)_3$
Talatisamine	$C_{19}H_{24}(NH)(OH)(OCH_3)_2$
Talatisidine et iso-talatieidine.....	$C_{19}H_{23}(NC_2H_5)(OH)_3(OCH_3)_2$

il est aisé de voir qu'on peut les envisager comme dérivant tous d'un noyau fondamental unique $C_{19}H_{28}(NH)$ ou $C_{19}H_{29}N$. Nous voyons par conséquent que ce noyau hypothétique possède, dans le cas de nos alcaloïdes, exactement la même composition, que dans le cas des aconitines complexes.

Toutefois, les formules développées ci-dessus ne sont pas dépourvues d'éléments hypothétiques. Notamment, c'est la présence d'un groupe $N \cdot C_2H_5$ dans la talatisidine et l'isotalatisidine, ainsi que la nature secondaire de la talatisamine, qui demandent à être démontrées expérimentalement. Parmi ces bases nouvelles, c'est la taiatisine qui présente le plus grand intérêt. La composition relativement simple de ce corps permettra sans doute d'acquérir des données sur la nature de son système carboné. On peut espérer que l'hydrogénation de son dérivé trichloré permettra d'obtenir la base fondamentale $C_{19}H_{29}N$. Les essais préliminaires, faits dans cette direction, ont donné des résultats encourageants.

L'étude des nouveaux alcaloïdes est poursuivie dans diverses directions.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

(En collaboration avec A. Filina).

Extraction et séparation des alcaloïdes.

30 kg. de racines pulvérisées de *Aconitum talassicum* sont humectés par l'ammoniaque à 10 0/0 et épuisés à fond par le chlorure d'éthylène. L'extrait est agité avec de l'acide sulfurique à 100/0; la solution acide est alcalinisée par l'ammoniaque et épuisée d'abord à l'éther, puis au chloroforme.

Traitement de l'extrait chloroformique.

L'extrait chloroformique est concentré à un volume de 2 litres environ, puis agité avec de l'acide sulfurique à 10 0/0. La solution acide est filtrée et alcalinisée par l'ammoniaque à 25 0/0. Il se forme un précipité cristallin, grisâtre de taiatisine brute (F. 234-237°). Rendement : 16,2 g.

Traitement de l'extrait étheré.

La solution étherée est réduite par distillation à un volume de 2 l. environ. Il se dépose par refroidissement une poudre cristalline

légèrement jaunâtre, formée de talatisine brute. Rendement : 16,4 g. L'eau-mère étherée est distillée au bain-marie à sec ; elle laisse 460 g. d'un mélange de bases, se présentant sous forme d'une masse brune et résineuse. Rendement total : 492,6 g. soit 1,64 0/0 du poids de la plante.

Traitement du mélange résineux.

460 g. de résine sont dissous dans 2,5 l. d'acide sulfurique à 10 0/0 et additionnés d'une solution saturée de perchlorate de sodium, ce qui provoque la formation d'un précipité résineux. On laisse reposer une nuit et on décante la solution claire, contenant les perchlorates facilement solubles.

Traitement de la solution, contenant les perchlorates solubles.

La solution acide est alcalinisée par l'ammoniaque à 25 0/0 et épuisée d'abord à l'éther de pétrole, puis à l'éther.

a) Solution dans l'éther de pétrole.

La solution dépose, par concentration à un volume de 500 cm³, 35 g. de gros cristaux formés de talatisamine brute (F. 138-140°). L'eau-mère pétrole-étherée est distillée à sec ; elle laisse une huile épaisse, qui cristallise partiellement par trituration avec de l'éther. On obtient ainsi encore 10 g. de talatisamine brute (F. 138-140°).

b) Solution étherée.

La solution étherée est réduite par distillation à un volume de 300 cm³ ; il se forme un précipité cristallin (3,6 g.) de talatisidine brute (F. 210-211°).

L'évaporation complète de l'eau-mère étherée donne 111 g. d'une résine épaisse, qui se transforme par trituration prolongée avec de l'éther, partiellement en une poudre jaune (40 g.). Cette dernière est traitée par un mélange de 30 cm³ d'alcool et 20 cm³ d'éther ; il reste 3,5 g. d'une poudre cristalline, presque incolore, formée de talatisidine brute (F. 210-212°). La solution éthéro-alcoolique est évaporée et le résidu repris par l'éther de pétrole chaud. Il reste 5 g. de talatisidine brute (F. 205-210°) non dissoute. L'eau-mère dépose par refroidissement 10,2 g. de isotalatisidine brute (F. 138-140°) sous forme de cristaux aiguillés.

Traitement des perchlorates peu solubles.

Le mélange de perchlorates résineux est traité à deux reprises par 1 l. d'eau chaude (70-80°). On filtre la solution chaude et on la laisse couler goutte à goutte dans un excès d'ammoniaque à 12 0/0, en agitant mécaniquement. Le précipité formé est essoré et traité

par un mélange d'éther et d'éther de pétrole. On obtient ainsi 6,7 g. de talatisamine brute (F. 134-140°).

L'eau-mère ammoniacale dépose par repos, encore 10,7 g. de talatisamine brute (F. 140-144°). Par épuisement de cette eau-mère à l'éther on isole encore 18 g. de talatisamine brute (F. 137-141°).

Au total on a isolé, à partir de 492,6 g. de bases brutes, les quantités suivantes d'alcaloïdes cristallisés :

Talatisine.....	32,6 g.	soit 0,107 0/0	du poids de la plante		
Talatisamine	86,4 g.	— 0,288 0/0	—	—	
Talatisidine.....	12,1 g.	— 0,04 0/0	—	—	
Iso-talatisidine...	10,2 g.	— 0,034 0/0	—	—	
Total....	141,3 g.	— 0,460 0/0	—	—	

Talatisine. — Purification de la base brute.

16,4 g. de base brute (F. 234-237°) sont dissous dans l'acide chlorhydrique à 10 0/0 ; la solution, colorée en brun foncé, est additionnée d'une solution saturée de perchlorate de sodium, ce qui provoque la formation d'un faible précipité brun, qu'on élimine par filtration. La solution est soigneusement neutralisée par addition d'ammoniaque ; au moment où la solution est encore légèrement acide, il se forme un précipité foncé qu'on élimine. L'eau-mère est ensuite fortement alcalinisée par l'ammoniaque ; il se dépose une poudre grisâtre, qu'on essore et qu'on lave à l'eau. La poudre obtenue est mise en solution dans 100 cm³ d'alcool chaud et décolorée au noir animal. Il se forme par refroidissement un précipité cristallin F. 246° (décomp.). Rendement : 2,3 g.

L'eau-mère alcoolique, concentrée à 40 cm³, dépose encore 1,85 g. de base cristallisée (F. 246°). La talatisine ainsi obtenue, est recristallisée encore deux fois dans l'alcool chaud.

Elle forme des paillettes incolores et brillantes, F. 246-246°,5 (décomp.).

Difficilement soluble dans l'éther, le benzène et l'acétate d'éthyle, presque insoluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau. La solubilité est plus grande dans l'alcool méthylique et éthylique, dans l'acétone et le chloroforme.

0,1678 de subst. dans 10 cm³ d'alcool absolu.

		$l = 0,98$ dm.	$\alpha_D = + 0^{\circ},6$	$[\alpha]_D = + 37^{\circ},7$	
$C_{20}H_{20}NO_2$	Calculé	C 72,50	H 8,56	N 4,23	3 OH 15,39
	Trouvé	72,58 et 72,48	8,50 et 8,54	4,25 et 4,32	15,69 et 15,50

Le chlorhydrate de la talatisine s'obtient en neutralisant une solution alcoolique de la base par l'acide chlorhydrique alcoolique et en ajoutant de l'éther. Le sel se dépose sous forme d'une poudre microcristalline incolore, facilement soluble dans l'eau et l'alcool, très peu soluble dans le chloroforme. F. 256-257.

0,2272 g. de subst. dans 10 cm³ d'alcool méthylique.

		$l = 0,95$ dm.	$\alpha_D = + 0^{\circ},9$	$[\alpha]_D = + 43^{\circ},0$
$C_{20}H_{20}NO_2 \cdot HCl$	Calculé	Cl 9,93	Trouvé	Cl 9,91 et 9,93

Le picrate de la talatisine s'obtient en mélangeant des solutions alcooliques de la base et d'acide picrique. La solution reste tout d'abord limpide et dépose, par évaporation partielle, une poudre cristalline jaune, difficilement soluble dans l'eau, plus facilement dans l'alcool. F. 257-250° (décomposition).

Perchlorate de la talatisine. — En additionnant une solution chlorhydrique de la base d'une solution saturée de perchlorate de soude, la liqueur reste d'abord limpide et ne dépose qu'après un repos prolongé, un précipité cristallin incolore. F. 220° (décomp.).

Iodhydrate de la talatisine. — On neutralise une solution alcoolique de la base par l'acide iodhydrique concentré. Le sel se dépose lentement sous forme d'une poudre microcristalline. F. 265-266° (décomp.).

Triacétyl-talatisine.

2 g. de talatisine sont mélangés avec 2 cm³ de pyridine anhydre et additionnés de 5 cm³ d'anhydride acétique; la base se dissout aussitôt. Après 12 heures de repos, on distille la pyridine et l'excès d'anhydride acétique dans le vide et on reprend le résidu solide par l'acide chlorhydrique à 10 0/0. La solution acide est alcalinisée par l'ammoniaque et épuisée à l'éther. On obtient, après élimination de l'éther, 1,75 g. d'un produit solide (F. 211-212°) qu'on purifie par deux cristallisations successives dans l'acétone chaude. On obtient ainsi le dérivé triacétylé sous forme de gros cristaux tabulaires. Assez facilement soluble dans l'alcool (1 : 4), l'éther, le chloroforme, moins dans l'acétone (1 : 20), très peu soluble dans l'éther de pétrole.

$C_{26}H_{22}NO_6$	Calculé	C 68,25	H 7,65	N 3,06
	Trouvé	68,76 et 68,81	7,49 et 7,68	3,25 et 3,23

Perchlorate de triacétyl-talatisine.

En additionnant une solution chlorhydrique de la base d'une solution concentrée de perchlorate de sodium, on obtient un précipité incolore, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. F. 165-166°.

Iodométhylate de la triacétyl-talatisine.

0,4 g. de base sont mis en solution dans 8 cm³ d'acétone et additionnés de 1 cm³ d'iodure de méthyle. En chauffant le mélange au bain-marie, on observe, au bout de 15-20 minutes la formation d'un précipité cristallin. Après 1 heure de chauffage on laisse refroidir et on essore les cristaux formés. Rendement 0,4 g. (F. 246-247°). Recristallisé dans l'alcool, l'iodométhylate fond à 253-254° (décomp.).

$C_{26}H_{22}NO_6 \cdot CH_3I$	Calculé	I 21,20	Trouvé	I 21,49
--------------------------------	---------	---------	--------	---------

Saponification de la triacétyl-talatisine.

0,3 g. de base sont chauffés avec une solution de 0,5 g. HOK dans 20 cm³ d'alcool méthylique. Après 4 heures de chauffage, on

acidule par l'acide chlorhydrique à 10 0/0, on lave la solution acide à l'éther, ou l'alcalinise de nouveau par l'ammoniaque et on épuise à l'éther. La solution étherée donne, après élimination du dissolvant, un résidu cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. Les paillettes brillantes, ainsi obtenues, fondent à 245-246° et ne donnent pas de dépression du P. F. avec la talatisine.

Trichlorure de la talatisine.

2,3 g. de talatisine bien desséchée sont refroidis dans la glace et additionnés goutte à goutte de 10 cm³ de chlorure de thionyle pur. Chaque goutte provoque un dégagement de gaz et formation de mousse. La base passe peu à peu en solution. La solution presque incolore est chauffée au bain-marie à l'ébullition, tant qu'il se dégage ClH (6 heures env.). On élimine l'excès de chlorure de thionyle dans le vide et on reprend le résidu par 22 cm³ d'eau. Une partie du produit passe en solution, tandis que le reste se transforme en une poudre presque incolore. Onessore ce précipité, formé d'un chlorhydrate peu soluble, et on le traite par l'éther et l'ammoniaque. Par agitation, la base passe facilement en solution. La liqueur alcaline est épuisée à fond à l'éther. Les extraits étherés donnent, après distillation du dissolvant, un résidu huileux, cristallisant rapidement par trituration avec un peu d'alcool. R^t: 1,05 g. F. : 170-172°.

Le produit obtenu est purifié par deux cristallisations successives dans l'alcool; on obtient ainsi de beaux cristaux, assez facilement solubles dans l'alcool, l'acétone et l'acétate d'éthyle, plus difficilement dans l'éther de pétrole. F. 175-176°.

0,2326 g. de subst. dans 10 cm³ d'alcool méthylique.

$l = 0,95$ dm.

$n_D = +0^{\circ},2$

$[\alpha]_D = +8^{\circ},6$

C₂₀H₃₀NCl₃

Calculé

C 62,09

H 6,72

N 3,62

Cl 27,55

Trouvé

62,20 et 62,05

6,62 et 6,48

3,64

27,88 et 27,05

Traitement de l'eau-mère acide (voir ci-dessus).

L'eau-mère acide, obtenue après essorage du chlorhydrate peu soluble, est alcalinisée par l'ammoniaque et épuisée à l'éther. En concentrant la solution étherée à un volume de 40 cm³ environ, on obtient un dépôt cristallin (0,5 g.) qu'on fait cristalliser dans l'alcool chaud. F. 235-236°. Cette base ne contient pas de chlore. Sa nature est encore à étudier.

Talatisamine. — Purification de la base brute.

90 g. de base F. 137-141° sont recristallisés dans 350 cm³ d'alcool méthylique chaud. Par refroidissement il se dépose 47,4 g. de cristaux incolores F. 141-143°. En concentrant l'eau-mère à la moitié de son volume, on obtient encore 22,2 g. de cristaux F. 141-143°.

Recristallisée encore deux fois dans l'alcool méthylique, la talatisamine fond à 144-146°. Optiquement inactive. Facilement soluble

dans l'alcool chaud, l'acétone (1 : 16), l'acétate d'éthyle (1 : 10) et le benzène (1 : 5), plus difficilement dans l'éther (1 : 50), l'éther de pétrole (1 : 135) et l'eau chaude (1 : 400).

La talatisamine cristallise dans tous les dissolvants organiques sous forme de beaux prismes carrés. Elle ne fixe pas l'iodure de méthyle, tout au moins dans les conditions usuelles. Après un chauffage de 7 heures avec un excès d'iodure de méthyle en solution méthanolique, on retrouve la base inaltérée.

L'action de l'anhydride acétique, ainsi que celle du chlorure de benzoyle sur la talatisamine n'a pas donné de produits cristallisés.

$C_{22}H_{28}NO_4$	Calculé	C 70,00	H 9,28	N 3,71	$3CH_3O$ 24,66	H actifs 2
	Trouvé	69,52 et 69,54	9,65 et 9,67	3,62	22,09 et 21,93	1,7

Chlorhydrate de talatisamine.

Une solution chloroformique de la base est neutralisée par l'acide chlorhydrique alcoolique et évaporé à sec dans le vide. Le résidu cristallin est purifié par cristallisation dans l'acétone chaude. On obtient ainsi des cristaux aiguillés, assez hygroscopiques. F. 195-196°.

Les essais de préparation d'un picrate, d'un picrolonate et d'un perchlorate n'ont pas donné de résultats positifs.

Talatisidine. — Purification de la base brute.

3,6 g. de base brute (F. 215-216°) sont dissous dans 15 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 0/0, décolorés au noir animal et additionnés d'une solution saturée de perchlorate de sodium. La solution, qui reste tout d'abord limpide, commence rapidement à déposer un précipité micro-cristallin incolore. En faisant cristalliser ce dernier dans 50 cm³ d'alcool + 15 cm³ d'eau, on obtient 2 g. de perchlorate pur, F. 218-220°.

2 g. de perchlorate pur sont dissous dans 50 cm³ d'eau chaude et alcalinisés par l'ammoniaque à 25 0/0. Il se forme aussitôt un précipité micro-cristallin incolore, qu'onessore, et qu'on fait cristalliser dans 200 cm³ d'acétone chaude. La solution refroidie, dépose de petits prismes brillants (0,8 g.), F. 218-219°.

Recristallisée encore deux fois dans l'acétone, la talatisidine fond à 220-221°.

Elle est très peu soluble dans les dissolvants organiques usuels. La solubilité dans l'éther est de 1 : 1000, dans l'éther de pétrole 1 : 5000, dans l'acétone chaude 1 : 120, dans le benzène 1 : 125, dans l'acétate d'éthyle 1 : 85. Presque insoluble dans l'eau.

0,1584 g. au subst. dans 10 cm³ d'alcool méthylique.

$l = 0,95$ dm. $\alpha_D = -0^{\circ},3$ $[\alpha]_D = -20^{\circ},0$

$C_{22}H_{27}NO_3$	Calculé	C 67,81	H 9,09	N 3,44	$2CH_3O$ 15,22	3 OH 12,51
	Trouvé	67,66 et 67,87	9,32 et 9,38	3,75 et 3,73	15,45	12,68

Le chlorhydrate de la talatisidine s'obtient en neutralisant une solution alcoolique de la base par l'acide chlorhydrique alcoolique.

En évaporant la solution, on obtient des tablettes brillantes et incolores. F. 186-189°.

Le picrate de la talatisidine précipite en mélangeant des solutions alcooliques de base et d'acide picrique, sous forme d'une poudre jaune. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle, il fond à 161-164° (décomp.).

Isotalatisidine.

La base brute est purifiée par cristallisation soit dans l'eau chaude (solubilité 1 : 35 à chaud), soit dans l'éther de pétrole (solubilité 1 : 300). Elle cristallise dans le premier de ces dissolvants sous forme de longues aiguilles incolores contenant de l'eau de cristallisation et fusibles à 115-117°. Par dessiccation dans le vide à 50-60°, ces cristaux deviennent rapidement anhydres et fondent alors à 139-140°. La cristallisation dans l'éther de pétrole donne directement la forme anhydre, qui se présente sous forme de petites aiguilles, F. 139-140°. L'iso.talatisidine est optiquement inactive.

L'isotalatisidine se dissout facilement dans l'acétate d'éthyle (1 : 5), l'éther (1 : 12) et le benzène (1 : 5); très soluble dans l'alcool et le chloroforme.

Nous n'avons pas encore réussi à obtenir de sels cristallisés.

$C_{23}H_{27}NO_3$	Calculé	C 67,81	H 9,09	N 3,44	2CH ₃ O 15,22	3(OH) 12,51
Trouvé	C 67,55 et 67,71	H 9,20 et 9,28	N 3,65 et 3,63	CH ₃ O 15,18 et 15,11	OH 12,17 et 12,21	

Institut des recherches chimiques et pharmaceutiques,
Section des alcaloïdes, Moscou.

N° 6. — Dosage des phénols au moyen de l'anhydride benzoïque; par A. LEMAN.

(2.6.1939.)

Le dosage de l'hydroxyle dans les phénols peut être effectué, avec la précision des dosages volumétriques, par la détermination du taux de benzylation.

L'estérification est complète par action à 100°, pendant une heure, de mélanges benzyloxyants obtenus en dissolvant de l'anhydride benzoïque dans la pyridine, à condition que ces mélanges soient assez riches en anhydride benzoïque.

Dans ces conditions, les monophénols et les dihydroxybenzènes fournissent des taux de benzylation de 100 0/0, aux erreurs d'expérience près.

Cette technique permet de préparer rapidement les benzoates dans un grand état de pureté.

Le problème du dosage de l'hydroxyle soit alcoolique, soit phénolique, préoccupe depuis un certain temps déjà les chimistes qui étudient l'analyse des huiles essentielles (1). D'un autre côté, le dosage de l'hydroxyle naphtholique intéresse une importante indus-

trie, celle des produits intermédiaires utilisés dans la fabrication de nombreux colorants.

L'étude systématique de chacun des procédés de dosage préconisés s'impose : il faut en effet rechercher si le réactif utilisé dose sélectivement certaines catégories d'hydroxyles, ou s'il dose tout à la fois les hydroxyles des alcools primaires, secondaires, tertiaires, ceux des phénols et des naphthols. Sans cette étude systématique de l'action du réactif sur chacune des fonctions hydroxylées, et aussi sur les fonctions aminées, aldéhydiques, etc..., on ne peut tirer de conclusions certaines des résultats trouvés lors du dosage de mélanges industriels.

Nous nous sommes tout d'abord attaché à l'étude de la réactivité de l'*hydroxyle naphtolique* selon sa position α et β . Dans ce but nous avons étudié la *vitesse de l'acétylation*, soit en milieu pyridinique, soit en milieu acétique (2). Notamment, nos essais d'application aux naphthols de la technique indiquée par MM. Delaby et Sabetay (3) pour le dosage de l'hydroxyle des alcools primaires et secondaires, ainsi que de celui des phénols, ont parfaitement réussi. Nous avons ainsi mis au point une méthode rapide et commode de dosage des naphthols α et β , soit par action d'un mélange à volumes égaux de pyridine et d'anhydride acétique et contact de 15 minutes à froid, soit par action d'un mélange de deux volumes de pyridine et d'un volume d'anhydride et contact à 100° pendant 15 minutes (4). Nous avons ensuite constaté, dans l'application de cette méthode aux dihydroxynaphtalènes-1.5, 1.7 et 2.7, que le dosage, plus ou moins approché, de ces dérivés à deux fonctions naphtol nécessitait l'action d'un mélange riche en anhydride, à 100°, tout en évitant un trop grand excès d'anhydride vis-à-vis du dihydroxynaphtalène (5).

Étudiant dans la suite la *vitesse de benzoxylation* de l'hydroxyle naphtolique, nous avons trouvé et mis au point une *nouvelle méthode de dosage* de cet hydroxyle, beaucoup plus précise que la méthode d'acétylation pyridinique. A partir d'un mélange suffisamment riche en anhydride benzoïque et en maintenant à 100° pendant 60 minutes la benzoxylation est complète, non seulement pour les naphthols α et β , mais encore pour les dihydroxynaphtalènes-1.5, 1.7 et 2.7. Les taux de benzoxylation sont de 100 0/0, à 1/200° près, ce qui est le maximum de précision qu'on peut atteindre dans les dosages volumétriques (6).

Nous avons l'intention de préciser les conditions d'application de cette méthode de dosage, en étudiant l'action de l'anhydride benzoïque sur de nombreuses fonctions. Le présent mémoire expose le résultat de nos essais de dosage de l'hydroxyle phénolique. Des mémoires ultérieurs seront consacrés aux essais de dosage de l'hydroxyle alcoolique (7) et du groupe amino des arylamines (8).

Nous avons mis en œuvre d'une part différents monophénols : le phénol lui-même, les trois crésols ortho, méta et para, le *p*-xylénol, le thymol et le carvacrol ; d'autre part les trois dihydroxybenzènes : pyrocatechine, résorcine et hydroquinone. En vue de faciliter la comparaison nous avons repris, simultanément, le dosage du β -naphtol.

Après la marche générale du dosage nous exposerons les résultats obtenus et les remarques particulières à chaque dérivé. Nous démontrerons ainsi que la benzoxylation pyridinique constitue un excellent mode de dosage de l'hydroxyle phénolique.

I. Marche générale du dosage.

1° *Préparation du mélange benzoxylant.* — Tous nos essais ont été effectués avec un mélange benzoxylant contenant, pour 100 cm³ de pyridine (pure, incolore, distillée puis conservée sur HOK), 100 g. d'anhydride benzoïque. La dissolution est rapide, et se fait avec un notable refroidissement (par exemple, de 15° à - 1°).

Le volume occupé, à 15°, par cette solution est d'environ 180 cm³. La solution prend rapidement une légère coloration jaune, et se conserve facilement plusieurs mois sans altération, en flacon jaune fermé par un bouchon de caoutchouc.

Le titre moléculaire (approximatif) en anhydride benzoïque est de 2,40 molécules par litre.

2° *Réaction.* — Dans un ballon à saponification de 100 à 150 cm³ nous introduisons une *prise d'essai* du dérivé étudié, monophénol (1/100 de molécule), ou dihydroxybenzène (1/200 mol.).

Au moyen d'une pipette, soit à deux traits, soit à un trait (sans la goutte résiduelle), nous versons 10 cm³ de *mélange benzoxylant*, et portons de suite dans un bain-marie bouillant, le ballon plongeant dans l'eau. Nous opérons de même dans un essai à blanc.

Nous avons constaté que par simple agitation à froid la plupart des dérivés phénoliques se dissolvent de suite et presque complètement dans le mélange benzoxylant. Il y a exception pour le *p*-xylénol et l'hydroquinone. A chaud la dissolution est immédiate pour tous.

La *couleur des solutions* est celle du mélange benzoxylant, c'est-à-dire à peine jaunâtre, dans les réactions effectuées à partir des phénols récemment purifiés. Si l'on utilise des produits qui n'ont pas été récemment purifiés, la solution prend une teinte franchement jaune (par exemple *m*-crésol) ou orangée (*o*-crésol, *p*-xylénol, résorcine).

Nous n'avons rien observé de particulier pendant le chauffage à 100° sauf dans le cas de l'*hydroquinone* : au bout de 10 à 15 minutes il s'est formé un dépôt cristallin, rapidement très abondant. Comme dans tous les cas où le dérivé benzoylé, peu soluble, précipite au cours de la réaction, il faut avoir soin d'agiter fréquemment afin d'assurer le contact intime entre l'anhydride benzoïque et le reste du dérivé à benzoxyler.

3° *Transformation de l'excès d'anhydride benzoïque en acide benzoïque.* — Le temps de réaction étant écoulé (60 minutes dans tous nos essais) il nous a fallu doser l'anhydride benzoïque non utilisé dans la réaction, ce qui permet de calculer le taux de benzoxylation. Dans ce but nous hydrolysons l'anhydride en excès et le transformons ainsi en acide benzoïque.

Comme nous l'avons montré (9), pour être certain d'hydrolyser tout l'anhydride benzoïque par action de 50 cm³ d'eau et d'obtenir

des chiffres corrects lors du dosage, il faut chauffer *une heure*, à 100° . Aussi, laissant le ballon à saponification dans le bain-marie bouillant, nous introduisons par le sommet du tube réfrigérant 50 cm^3 d'eau; nous agitons pour mélanger et continuons à chauffer à l'ébullition pendant une heure.

L'addition d'eau provoque la formation d'une émulsion qui, rapidement, se sépare en une couche supérieure aqueuse limpide et pratiquement incolore, et une couche inférieure huileuse, légèrement jaune, même dans les essais à blanc (dans ce cas l'huile n'est autre chose que l'anhydride benzoïque fondu). Dans le seul cas de l'hydroquinone, il y a dépôt de cristaux blancs; cela n'a rien d'étonnant puisque le dibenzoate d'hydroquinone fond à 203° .

Toutes les 5 minutes au moins nous agitons vigoureusement eau et anhydride benzoïque à hydrolyser.

4° *Dosage de l'acide benzoïque formé.* — a) *Directement.* — Comme nous le verrons, la benzylation de tous les phénols et dihydroxybenzènes que nous avons étudiés étant pratiquement complète dans les conditions auxquelles nous opérons, nous nous trouvons ramené au dosage de l'acide benzoïque par une solution alcaline normale (de préférence HOK) en présence de benzoates et non des phénols eux-mêmes. Aussi n'avons-nous rencontré aucune difficulté spéciale de coloration.

Pour effectuer commodément ces dosages, nous transvasons dans des béchers de 300 à 400 cm^3 , et nous lavons les ballons de réaction, en plusieurs fois, avec 15 cm^3 d'alcool. Après addition de 5 gouttes de solution de phénolphthaléine à 2 0/0, nous titrons par HOK N/1.

Les virages de toutes les liqueurs sont très nets. Celles-ci restent sensiblement incolores jusqu'au virage au rose à la neutralisation. Il n'y a d'exception qu'avec la pyrocatechine : la solution jaunit assez fortement alors qu'il reste à ajouter environ 10 cm^3 de HOK N/1 pour atteindre la neutralisation; mais pourtant cette coloration ne gêne en rien l'observation du virage au rose.

Une seule précaution est indispensable : avoir soin soit de réduire en fine poussière, à l'aide du bout aplati d'un agitateur, les dérivés solidifiés avant le dosage (benzoates de l'hydroquinone, de la résorcine, du *p*-crésol, du β -naphtol) ou pendant le dosage (benzoates du phénol et de la pyrocatechine), soit de bien agiter les autres dérivés restés sous forme d'huile. Dans certains cas, en effet, l'acide benzoïque semble fortement retenu par le benzoate (c'est notamment le cas de l'hydroquinone et de la pyrocatechine); vers la fin du dosage, il faut agiter quelques secondes après chaque addition de liqueur titrée et observer si la solution, d'abord rosée, ne redevient pas incolore.

Nous ne nous sommes pas contenté de ce seul dosage direct de l'acide benzoïque par HOK, en notant le virage de la liqueur en présence de phénolphthaléine. Sans doute, dans tous les cas que nous étudions ici, et à condition de partir de produits récemment purifiés, le résultat ainsi obtenu est-il entièrement satisfaisant, comme on peut en juger d'après le tableau I, en comparant la valeur de (N-n) trouvée à sa valeur calculée. Mais ce mode de dosage doit être normalement appliqué, dans la pratique, aux pro-

duits industriels de fabrication plus ou moins récente et fortement colorés ; aussi risque-t-on de ne pouvoir apprécier exactement, à une goutte près, soit $0,05 \text{ cm}^3$, le terme du dosage par le seul virage de la liqueur.

TABLEAU I.
Marche complète d'une opération.

Nom	Masse molé- culaire	Poids de la prise d'essai	cm^3 de HOK 0,9977 N			N — n			Calculé
			Virage liqueur	Touche persis- tante	Retour	Virage	Touche	Retour	
Phénol.....	94,05	0,9536	36,85	37,10	9,70	10,10	10,15	10,08	10,16
p-crésol.....	108,06	1,1140	36,45	36,70	9,70	10,50	10,55	10,48	10,33
p-xylénol.....	122,08	1,2867	36,68	36,97	9,68	10,27	10,28	10,23	10,56
Hydroquinone..	110,05	0,5584	36,88	37,12	9,68	10,07	10,13	10,08	10,17
p-aaphtol.....	144,06	1,4208	37,10	37,40	9,67	9,85	9,85	9,81	9,88
A blanc.....		0	46,95	47,25	9,63	—	—	—	—

Pour cette raison nous avons toujours recherché une confirmation du virage de la liqueur dans l'essai, sur papier à la phénol-phtaléine, de la touche d'une goutte de solution. Cette touche est colorée en rose par l'alcali en excès, Mais cette coloration rose est très fugace quand on vient d'obtenir le virage de la liqueur, ou même après addition de $0,05 \text{ cm}^3$ de solution normale d'alcali. Pour qu'il n'y ait pas d'hésitation sur le chiffre qu'il faut adopter dans les calculs, nous avons continué l'addition d'alcali jusqu'à obtention d'une coloration fortement rosée, *persistant* au moins 50 secondes, même dans l'essai à la touche effectué 15 minutes après la fin du dosage. Il faut, pour cela, ajouter environ $0,25 \text{ cm}^3$ de HOK [N/1. Ce mode opératoire permet le dosage dans des liqueurs fortement colorées. Un autre avantage est d'arriver plus rapidement à la neutralisation de l'acide benzoïque dans le cas où il est fortement retenu par les dérivés benzoylés. C'est le chiffre donné par le dosage à la touche (voir tableau I) que nous avons retenu dans le calcul des taux de benzylation.

b) *Dosage par retour.* — Pour plus de sûreté nous avons enfin trouvé une dernière confirmation en dosant par retour la solution obtenue après les deux virages que nous venons de décrire, donc neutralisée et même faiblement alcaline. Nous séparons le dérivé benzoylé, par filtration s'il est solide, par décantation s'il est huileux ; puis nous le lavons plusieurs fois à l'eau bouillante pour enlever l'acide benzoïque ou l'alcali qu'il pourrait retenir. Nous ajoutons alors 10 cm^3 de SO_4H_2 N/1 et dosons en retour par HOK N/1. Si le dosage a été bien effectué on doit verser $9,70 \text{ cm}^3$, à $0,05$ ou $0,10$ près (voir par exemple le tableau I).

II. Résultats.

Pour être à même de calculer le taux de benzylation de chacun des phénols mis en œuvre il est nécessaire d'effectuer très soigneusement un *essai à blanc*, ou *essai témoin*. C'est dans ce but que

nous faisons suivre à une prise d'essai du mélange benzoylant toutes les opérations décrites ci-dessus. Le nombre de cm^3 de HOK versés pour le dosage, N , correspond à la quantité totale d'anhydride benzoïque contenue dans 10 cm^3 de prise d'essai suivant l'équation : $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$.

Si n est le nombre de cm^3 de HOK versés dans l'essai d'un poids p de dérivé phénolique de masse moléculaire M , le taux de benzoylation est calculé d'après la formule $\tau = \frac{(N-n) \cdot \theta \cdot M}{10p}$ dans le cas de

monophénol, et $\tau = \frac{(N-n) \cdot \theta \cdot M}{20p}$ dans le cas des dihydroxybenzènes, où $(N-n)$ mesure le nombre de cm^3 de la solution alcaline, de titre θ , correspondant au degré de benzoylation d'après l'équation :



On voit en effet par la comparaison de ces deux équations qu'à une molécule de monophénol fixée par benzoylation correspond un manque de une molécule d'acide benzoïque.

Nous résumons les résultats que nous avons obtenus dans les tableaux II et III, où nous exprimons $(N-n)$ en cm^3 de solution $N/1$.

TABLEAU II.

Monophénols.

	Poids	N-n	Taux		Poids	N-n	Taux
Phénol après un jour				p-xylénol.....	1,2270	9,90	99,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ andessiccateur.	1,0150	10,46	96,9	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	1,2286	9,87	98,1
	1,0290	10,58	96,4	redistillé.....	1,2967	10,26	97,4
après 6 jours au des-					1,2318	9,93	96,4
siccateur.....	0,9533	10,19	100,5	Thymol.....	1,5030	10,02	100,1
redistillé.....	0,8860	9,39	99,7	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	1,5024	10,11	101,0
	0,9536	10,13	99,9	redistillé.....	1,5040	9,65	96,3
o-crésol.....	1,0793	10,06	100,6		1,5066	9,66	96,25
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	1,0920	10,13	100,2		1,5001	9,58	95,9
m-crésol.....	1,0096	9,04	96,8	Carvacrol.....	1,4665	9,96	101,95
	1,0743	9,57	96,3	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	1,4776	10,00	101,6
	1,1369	10,33	98,2	redistillé.....	1,4568	9,73	100,3
redistillé.....	1,1462	10,63	100,2		1,4670	9,76	99,9
	1,1325	10,43	99,5	p-naphtol.....	1,4376	10,01	100,3
p-crésol.....	1,0962	10,23	100,85	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	1,4208	9,83	99,7
	1,0890	10,22	101,4				
redistillé.....	1,0597	9,88	100,7				
	1,1140	10,53	102,1				
	1,1444	10,63	100,35				

De ces résultats il ressort que la benzoylation des hydroxyles des monophénols et des dihydroxybenzènes est pratiquement complète à partir d'un mélange riche en anhydride benzoïque (100 g. dans 100 cm^3 de pyridine, dans nos essais), et en laissant réagir à 100° pendant une heure. Nous retrouvons ici le résultat précédemment obtenu à partir des naphthols et des dihydroxynaphtalènes

TABLEAU III.

Dihydroxybenzènes ($C_6H_6O_2$)

	Poids	N- π	Taux		Poids	N- π	Taux
Pyrocatechine	0,5540	10,22	101,5	Hydroquinone	0,5540	10,12	100,5
	0,5525	10,05	100,1		0,5551	10,19	101,0
recristallisée.....	0,5568	9,96	98,1		0,5523	10,28	102,4
	0,5501	9,88	97,3				
Résorcine	0,5467	10,06	101,4	recristallisée	0,5584	10,11	99,6
	0,5512	10,02	100,5		0,5585	10,10	90,5
recristallisée	0,5530	10,03	99,8				
distillée	0,5530	10,23	101,8				

Cette réaction peut donc être utilisée au *dosage de la fonction phénol*. Nous remarquons en effet que les taux de benzylation sont de 100 0/0, à 0,5 0/0 près, dans le cas du phénol, des crésols ortho et méta, du carvacrol, de la résorcine et de l'hydroquinone (le β -naphthol fournit la même précision), à condition d'opérer sur des produits récemment purifiés. Le taux est de 100 0/0, à 1 0/0 près, dans le cas du *p*-crésol et du thymol; il est de 100 0/0, à 2 0/0 près, dans le cas du *p*-xylénol et de la pyrocatechine.

Une particularité est à signaler pour *le thymol*. Alors que le produit pur du commerce fournit le taux de 100 0/0, le thymol que nous avons cherché à purifier par distillation sous pression réduite ne fournit plus qu'un taux de 96 0/0.

111. Remarques particulières à chaque dérivé.

Les premiers essais de chaque dérivé ont été effectués sur les produits purs que nous possédions. En vue d'obtenir la plus grande précision possible, nous avons ensuite purifié ces produits, soit par distillation fractionnée, sous pression ordinaire : phénol, crésols méta et para, *p*-xylénol et carvacrol; sous pression réduite : thymol et résorcine; soit par des cristallisations répétées dans le benzène : pyrocatechine et résorcine, ou dans un mélange de benzène et d'alcool : hydroquinone.

Nous indiquons ici l'aspect des benzoates obtenus par filtration avant le dosage par retour, ainsi que leur aspect après purification au moyen de cristallisations répétées jusqu'à point de fusion constant. Sauf avis contraire, les points de fusion déterminés sont ceux du bloc Maquenne (fusion instantanée).

1° *Benzoate de phényle* : Le produit brut est blanc, cristallisé, F. 67°. Après cristallisation dans l'alcool absolu il se présente sous forme d'une poudre cristalline, formée de prismes incolores, F. 69°, 1 (indiqué. F. 66 à 71° [10]).

2° *Benzoate d'o-crésyle* : il est d'abord huileux. Après plusieurs semaines, sous l'action du mélange réfrigérant glace + sel et d'une agitation énergique et prolongée, il se prend en une masse cristalline presque blanche, fondant au tube capillaire à 17° (indiqué, liquide).

3° *Benzoate de m-crésyle* : il est cristallisé en paillettes, F. 52° ; après recristallisation dans l'alcool absolu, il forme des cristaux blancs, F. 53°,6 (indiqué, 54 à 56°).

4° *Benzoate de p-crésyle* : il est blanc, cristallisé, F. 67°. Après recristallisation dans l'alcool absolu, il forme des amas de cristaux blancs, F. 70° (indiqué, 70 à 71°,5).

5° *Benzoate de diméthyl-2.5 phényle (p-xylénol)* : il est blanc, cristallisé, F. 56°. Après recristallisation dans l'alcool absolu on obtient une poudre cristalline, F. 59°,5 (indiqué, 61°).

6° *Benzoate de méthyl-5 isopropyl-2 phényle (thymol)* : il cristallise peu à peu en cristaux légèrement orangés, fondant vers 25°. Après recristallisation dans l'alcool à 95°, il forme de beaux prismes transparents, aplatis et terminés en pointe, fondant au tube capillaire à 31°,2 (indiqué, 32°).

7° *Benzoate de méthyl-2 isopropyl-5 phényle (carvacrol)* : l'huile obtenue n'a pu être cristallisée, malgré un refroidissement intense et des agitations répétées. Au moyen de la neige carbonique on obtient une masse solide, d'aspect vitreux, mais l'ensemble fond ensuite sans laisser de cristaux : tout au plus l'huile est-elle troublée, et tient-elle en suspension des grains microscopiques (indiqué, liquide).

8° *Dibenzoate de pyrocatechine* : il est blanc, cristallisé, F. 83°. Après recristallisation dans l'alcool absolu il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, F. 85°,1 (indiqué, 84°).

9° *Dibenzoate de résorcine* : les cristaux, blancs, fondent vers 115°. Par recristallisation dans l'alcool absolu il se forme des paillettes nacrées constituées par de nombreux petits cristaux transparents, F. 117° (indiqué, 117°).

10° *Dibenzoate d'hydroquinone* : il se présente de suite sous forme de cristaux blancs, F. 202°. Par recristallisation dans le benzène on obtient des écailles blanches, formées de petits cristaux allongés, enchevêtrés, F. 202°,5 (indiqué, 199°).

CONCLUSIONS.

1° Ainsi qu'en témoigne la description sommaire des benzoates, la méthode de benzylation pyridinique constitue un *excellent mode de préparation des benzoates des différents phénols*. Ceux-ci sont obtenus presque purs d'emblée. Ceux qui sont solides à la température ordinaires sont bien cristallisés, blancs ou transparents, et fondent de suite, à 2 ou 3° près, aux points de fusion des produits purifiés.

2° Nous avons montré que la *méthode de dosage* de l'hydroxyle par action de mélanges benzoylants formés d'anhydride benzoïque et de pyridine *s'applique aussi bien aux phénols qu'aux naphthols*.

3° Nous pouvons comparer l'action de ce réactif à celui de deux autres anhydrides, anhydride acétique et anhydride phtalique, également en milieu pyridinique. Comme dans la benzylation pyridinique, l'*acétylation pyridinique* est quantitative pour les phénols (11) et les naphthols (4). Le dosage est plus rapide par acéty-

lation, mais il est un peu plus précis par benzoxylation. La *phtalisation pyridinique*, à chaud, suivant la technique de Sabetay-Naves (12), est au contraire pratiquement nulle pour le phénol, les dihydroxybenzènes et les naphthols α et β , comme nous l'avons montré récemment (13).

Nous avons donc un nouveau moyen de déterminer quantitativement, dans un mélange, les alcools primaires vis-à-vis des phénols et des naphthols : d'une part, la benzoxylation pyridinique dose la totalité des hydroxyles ; d'autre part, la phtalisation pyridinique dose le seul hydroxyle alcoolique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) De nombreuses références sont citées dans le mémoire de MM. DELABY et SABETAY, *Bull. Soc. Chim.* 1935, 2, 1716-1724.

(2) A. LEMAN, *C. R.*, 1936, 202, 579-581.

(3) R. DELABY et S. SABETAY, *loc. cit.*, p. 1720-1721.

(4) A. LEMAN, *Ann. Chim.*, 1938, [11], 9, 388.

(5) A. LEMAN, *loc. cit.*, p. 394-395.

(6) A. LEMAN, *loc. cit.*, p. 412-415.

(7) Nous pouvons déjà indiquer que, suivant notre mode opératoire, la benzoxylation est pratiquement complète pour les alcools primaires, incomplète pour les alcools secondaires, et nulle pour les alcools tertiaires.

(8) Il résulte de nos premiers essais que la benzoxylation des arylamines primaires est pratiquement complète.

(9) A. LEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 2, 1258 ; *Ann. Chim.*, *loc. cit.*, p. 410.

(10) Les points de fusion indiqués dans la littérature sont extraits du Beistein, t. 9, ainsi que de son premier supplément.

(11) R. DELABY et S. SABETAY, *loc. cit.*, p. 1719.

(12) S. SABETAY et Y. R. NAVES, *Ann. Chim. anal.*, 1937, 19, 285.

(13) A. LEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1608.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté libre des Sciences de Lille).

N° 7. — La miscibilité partielle dans les alliages liquides. Cae du système : Pb-Zn-Sn ; par P. MONDAIN MONVAL et Georges GABRIEL.

(3.6.1939.)

Les auteurs ont étudié à la température de 520° la séparation en deux couches d'un alliage ternaire partiellement miscible à cette température : le système Pb-Sn-Zn.

On a déterminé la courbe de trouble et le point critique de miscibilité. Certaines anomalies observées permettent de supposer l'existence en milieu liquide de la combinaison Pb_3Sn partiellement dissociée à cette température.

Au cours d'une étude générale sur la séparation en deux couches de mélanges liquides binaires ou ternaires, nous avons été amenés à envisager le cas de semblables mélanges constitués par des métaux fondus. En principe, ces « solutions » liquides ne doivent pas se distinguer de celles qui sont habituellement étudiées et se composent le plus fréquemment de solvants organiques. En fait, ces mélanges de métaux fondus présentant à haute température le phénomène de démixtion, n'ont été l'objet que de peu de recherches, soit que certaines difficultés techniques les aient rendues délicates, soit que cette même démixtion leur ait interdit, à priori, toute application industrielle. Nous plaçant, en ce qui nous concerne, au point de vue des phénomènes de solubilité réciproque entre deux couches liquides, nous avons étudié sous cet angle le système ternaire Pb-Zn-Sn, à la température de 520° : température à laquelle ne sont observables, selon les concentrations, qu'une ou deux phases liquides, à l'exclusion de toute phase solide.

On sait depuis les travaux de Spring et Romanoff (1), Hass et Jellinek (2) que les alliages binaires Plomb-Zinc sont totalement liquides aux températures supérieures à 420°. On observe alors très généralement une séparation en deux couches, l'une très dense, riche en plomb, l'autre plus légère, riche en zinc. A 420°, la miscibilité réciproque des deux métaux est très faible. Elle augmente en revanche assez rapidement avec l'élévation de température, et les compositions des deux couches se rapprochent peu à peu pour devenir identiques à la température critique. Cette dernière, mal déterminée par extrapolation, est de l'ordre de 945°.

Si aux mélanges fondus de Plomb et de Zinc séparés en deux couches et maintenus à température constante, on ajoute des quantités croissantes d'étain, la solubilité réciproque augmente rapidement, ce dernier métal étant miscible en toutes proportions, séparément, avec chacun des deux autres. Au delà d'une certaine teneur en étain, quelles que soient les proportions relatives de plomb et de zinc on n'observe plus de séparation en deux couches. La miscibilité est devenue totale.

Les systèmes ternaires hétérogènes à trois constituants métalliques n'ont été l'objet que de très peu de recherches. Seuls, quelques-uns, aisément fusibles, ont été succinctement étudiés par Wright. C'est précisément le cas du ternaire Pb-Zn-Sn (3) à 650°. Mais ce dernier, probablement à cause des difficultés de séparation en deux couches métalliques, est à reprendre entièrement, la courbe de miscibilité réciproque étant complètement erronée. L'inexactitude est déjà visible aux extrémités de la courbe de trouble, pour le seul binaire Pb-Zn, aux points d'intersection de cette courbe et du côté Plomb-Zinc du triangle de référence. Ces points s'écartent considérablement de ceux des auteurs précédents et de ceux que nous avons déterminés nous-mêmes. D'après Wright, en effet, la miscibilité réciproque serait insignifiante à 650°, tandis qu'elle atteint, selon Hass et Jellinek, 7 0/0 de Zinc dans la couche la plus dense et 9,5 0/0 de plomb dans la couche supérieure, Spring et Romanoff indiquant respectivement pour ces mêmes quantités, 17 0/0 et 7 0/0.

Ces écarts nous permettent de souligner, chemin faisant, les

multiples difficultés auxquelles on se heurte dans de semblables déterminations. L'une des principales est l'obtention de l'équilibre réel de solubilité réciproque. Après fusion des métaux au creuset et maintien à température fixe, on observe deux couches qui se séparent et s'étagent à l'intérieur du creuset par ordre de densités. Or, dans certains cas, la différence de densité est considérable et s'oppose par là même à un contact intime des deux phases qui seul peut permettre l'obtention de l'équilibre. Une agitation vigoureuse et prolongée est absolument indispensable pour le réaliser. Une fois l'équilibre réciproque établi entre les deux couches, on arrête l'agitation et on laisse reposer le creuset à température fixe afin de permettre aux deux couches de se séparer. Il peut arriver que cette séparation ne se produise que lentement malgré une notable différence de densité entre les deux phases qui ont parfois tendance à former une sorte d'émulsion. Il est alors nécessaire de maintenir l'ensemble à température constante pendant de nombreuses heures avant d'obtenir une décantation totale.

Technique opératoire.

Nous avons déterminé au cours de nos essais la courbe de solubilité réciproque et le point critique du système Pb-Zn-Sn à la température de 520°. A cet effet nous avons fixé les compositions de quatorze points conjugués. Pour chacun d'eux, on réalisait deux équilibres de solubilité dans deux creusets différents et de plus, pour chaque équilibre, on déterminait la composition de chaque phase au moyen de trois analyses distinctes.

Dans cette étude nous avons fait usage de Zinc et d'Étain chimiquement purs et de Plomb titrant 99,64 0/0.

Le poids global de chaque alliage était de 300 grammes. On pesait les différents constituants à 0,01 g. près et les plaçait dans l'ordre Zn, Sn, Pb dans le creuset de porcelaine. A cause de la facile oxydation du zinc et de l'étain à la température d'expérience, il est nécessaire d'éviter le contact de l'air à l'alliage liquide en le recouvrant d'une couche de sel fondu avec lequel il ne puisse réagir chimiquement. Nous avons fait usage du fondant ClLi-ClK (eutectique à 41,7 0/0 de ClK, en molécules), avantageux pour son bas point de fusion, 354°. Ce mélange étant particulièrement hygroscopique, doit être calciné avant l'emploi vers 200°, pulvérisé et conservé à l'abri de l'air et de l'humidité. Le creuset fermé était porté au rouge sombre sur un petit Meker. On agitait alors l'alliage fondu pendant dix minutes avec une baguette de quartz puis introduisait le creuset dans le four électrique.

Ce four à résistance de nichrome et à axe vertical, constamment en marche, était réglé à la température de 520°. Les oscillations de courant du secteur 220 v, déjà très atténuées par l'emploi d'un transformateur abaisseur de tension, étaient encore amorties par l'emploi d'un régulateur bilame retirant ou introduisant une résistance dans une dérivation du circuit de chauffage. Un couple chromel-alumel permettait de repérer la température du creuset.

Celle-ci est restée comprise pendant toute la durée de nos mesures entre 515° et 537° C.

Il est indispensable dans l'étude de semblables équilibres de solubilité réciproque de réaliser, par une agitation appropriée, le mélange aussi parfait que possible des deux couches métalliques.

Le problème est délicat à solutionner. Etant donnée la grande différence de densités des deux couches, il nous paraît insuffisant d'agiter pendant quelques minutes à intervalles de temps éloignés en laissant ensuite reposer l'alliage à température constante entre deux agitations. Une agitation vigoureuse et continuelle nous apparaît comme indispensable. Nous avons utilisé à cet effet un moulinet à palettes de fer permettant un brassage énergique, sans pour cela supprimer la continuité de la couche de fondant qui protège l'alliage du contact de l'air.

Une fois l'alliage amené à la température constante de 520° on l'agite pendant 20 minutes, arrête l'agitation pendant 15 minutes, puis recommence une dernière agitation d'une durée de 1/2 heure. On retire ensuite l'agitateur et laisse la décantation s'effectuer dans le four, à température fixe, après avoir fermé le creuset.

La durée de décantation est importante ainsi que nous l'avons déjà mentionné, parce que les deux couches ont tendance à former une sorte d'émulsion qui ne se résout que lentement, malgré la température élevée à laquelle ont lieu les essais. Cette durée de décantation dépend par ailleurs de la tension interfaciale, de la viscosité et par conséquent de la composition des deux couches. Elle croît, en particulier, avec leur teneur en étain et varie de 3 à 20 heures. Bien entendu, la température de l'alliage doit demeurer inchangée au cours de cette décantation.

Prélèvement des échantillons et analyse.

La décantation une fois terminée, on procède au prélèvement d'échantillons des deux couches au moyen de deux pipettes en Pyrex finement effilées à leur extrémité inférieure. Ces pipettes sont amenées au préalable à la température de 520° par un séjour de quinze minutes dans le four électrique. On découvre alors le four, enlève le couvercle du creuset, prélève d'abord de la couche supérieure en y plongeant l'extrémité de la pipette et aspirant légèrement par l'intermédiaire d'un tube et d'une poire en caoutchouc. L'opération est facile, mais doit être menée rapidement pour éviter le refroidissement du contenu du creuset. On retire alors la pipette qui emporte ainsi une certaine quantité de la couche supérieure. On la laisse refroidir à l'air pendant trente secondes, puis la porte sous le robinet d'eau froide. Elle se brise et l'on obtient un cylindre métallique qu'il est parfois nécessaire de limer pour le débarrasser des derniers éclats de verre.

Le prélèvement de la couche inférieure s'effectue d'une façon toute semblable en plongeant l'extrémité effilée de la seconde pipette jusqu'au fond du creuset. Afin d'éviter l'introduction d'une petite quantité de la couche supérieure au cours de sa traversée, on

provoque momentanément dans la pipette une légère surpression d'air au moyen de la poire en caoutchouc.

On découpe ensuite les cylindres ainsi prélevés sur les deux couches en très petits morceaux et on en pèse pour chaque prise d'essai 0,5 à 0,7 g. qui serviront aux analyses.

L'étain est dosé par oxydation à l'acide nitrique à 62 0/0 dans les conditions spécifiées par Busse. Dans le filtrat, on dose ensuite le Plomb à l'état de sulfate puis le Zinc en précipitant ce métal par le phosphate diammonique sous forme de phosphate zincoammonique, calcinant, puis pesant à l'état de pyrophosphate $P_2O_7Zn_2$.

On sait que l'oxydation initiale d'un semblable alliage par l'acide nitrique fournit des résultats trop élevés en étain, le précipité obtenu au cours de cette attaque renfermant toujours une petite quantité de Pb et de Zn sous une forme d'ailleurs controversée. Afin de déterminer cet excès, nous avons dissous une prise d'essai distincte de chacun des alliages dans de l'acide chlorhydrique 50 0/0, exempt de Chlore, puis dosé volumétriquement le chlorure stanneux par le bromate de potassium, en présence de méthylorange. L'écart entre la teneur en étain ainsi déterminée et celle qui a été trouvée par gravimétrie caractérise le Pb et le Zinc qui ont été entraînés.

Un certain nombre d'essais semblables effectués sur des alliages homogènes de compositions connues, nous ont permis d'établir empiriquement, les proportions relatives de Pb et de Zn qui, dans chaque cas, sont ainsi entraînées au cours de l'oxydation par l'acide nitrique. Ces proportions sont, en moyenne, de 60 0/0 pour le Plomb et de 40 0/0 pour le Zinc.

Comme nous l'avons dit, chaque prélèvement de couches est effectué à deux reprises et les analyses sont répétées au moins trois fois. La concordance des résultats est très bonne, ceux-ci ne différant que de 0,5 à 0,7 0/0, même pour les points 7' et 7'' voisins du point critique.

L'ensemble des résultats obtenus est condensé dans le tableau I.

Courbe de miscibilité et point critique.

Ces résultats permettent de construire point par point la courbe de miscibilité réciproque à 520° en utilisant la classique représentation triangulaire de Gibbs. Les points 1, 2, 3 etc. caractérisant les compositions globales des contenus du creuset s'alignent sur une droite joignant le milieu du côté Pb-Zn au sommet Sn. Ceci découle nécessairement du fait que ces mélanges renferment tous des masses égales de Plomb et de Zinc. Le rapport Pb/Zn demeure donc constant et égal à 1. Le choix de ce rapport s'imposait dans le présent cas par suite de la position particulière du point critique situé dans la partie centrale de la courbe de démixtion et de la valeur du coefficient de répartition de l'étain dans les deux couches conjuguées.

En faisant passer par les deux séries de points conjugués 1', 2'..., et 1'', 2'', 3'', etc. une ligne continue, on trace la courbe de démixtion qui sépare la surface du triangle de référence en une zone hété-

rogène, à deux couches liquides et une zone homogène à une seule couche. En joignant deux à deux, dans la zone hétérogène, les points conjugués 1' et 1'', 2' et 2'', etc., on obtient une série de « droites de conjugaison ».

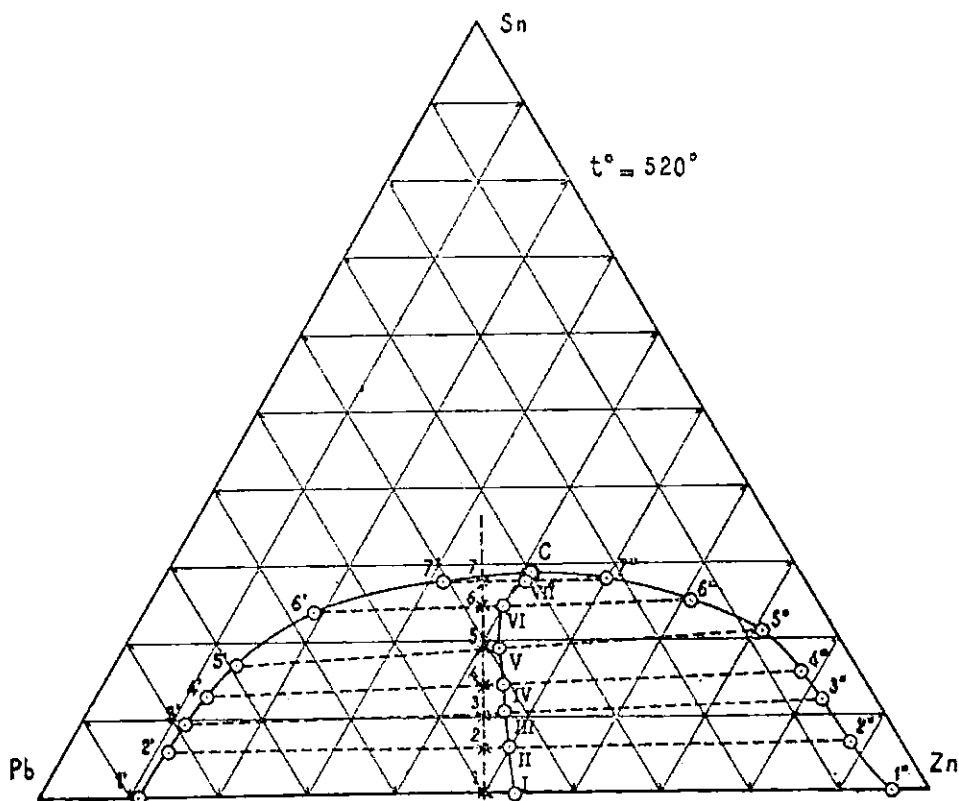


Fig. 1.

On détermine les milieux I, II, ... VII, de ces droites de conjugaison, et l'intersection du lieu de ces milieux et de la courbe de démixtion délimit, selon la méthode de Rothmund, la position du point critique C.

Les coordonnées de ce point sont en 0/0 :

30,5 Pb; 29,0 Sn; 40,5 Zn.

On notera la courbure accentuée que présente le lieu des milieux des droites de conjugaison au voisinage du point critique, causée par l'accroissement, dans ce voisinage, de la teneur en Zinc de la couche plombifère.

Il résulte par ailleurs de la forme de la courbe de démixtion que les alliages de Pb, Sn et Zn renfermant plus de 29 0/0 d'étain ne donnent qu'une phase liquide à 520°, quelle que soit la valeur du rapport Pb/Zn.

TABLEAU I.

Composition centésimale des couches conjuguées.

Point 1 : Mélange global : 50 0/0 Pb + 50 0/0 Zn.

Point 1'		Point 1''	
89,0 0/0	Pb	4,1 0/0	Pb
11,0	Zn	95,0	Zn

Point 2 : Mélange global : 47 0/0 Pb + 6 0/0 Sn + 47 0/0 Zn

Point 2'			Point 2''		
82,7	0/0	Pb	5,90	0/0	Pb
5,9		Sn	6,1		Sn
11,4		Zn	88,0		Zn

Point 3 : Mélange global : 45 0/0 Pb + 10 0/0 Sn + 45 0/0 Zn

Point 3'			Point 3''		
78,9	0/0	Pb	6,0	0/0	Pb
9,5		Sn	12,0		Sn
11,6		Zn	82,0		Zn

Point 4 : Mélange global : 43 0/0 Pb + 14 0/0 Sn + 43 0/0 Zn

Point 4'			Point 4''		
74,75	0/0	Pb	6,5	0/0	Pb
13,0		Sn	15,5		Sn
12,25		Zn	78,0		Zn

Point 5 : Mélange global : 40,5 0/0 Pb + 19 0/0 Sn + 40,5 0/0 Zn

Point 5'			Point 5''		
69,3	0/0	Pb	8,0	0/0	Pb
17,0		Sn	21,0		Sn
13,7		Zn	71,0		Zn

Point 6 : Mélange global : 37,5 0/0 Pb + 25 0/0 Sn + 37,5 0/0 Zn

Point 6'			Point 6''		
57,0	0/0	Pb	14,0	0/0	Pb
24,0		Sn	25,0		Sn
19,0		Zn	61,0		Zn

Point 7 : Mélange global : 36 0/0 Pb + 28 0/0 Sn + 36 0/0 Zn

Point 7'			Point 7''		
40,5	0/0	Pb	22,0	0/0	Pb
27,9		Sn	28		Sn
31,6		Zn	50,0		Zn

On remarquera que la teneur en étain de la couche zincique est toujours supérieure à celle de la couche plombifère. Il en résulte que les droites de conjugaison sont toutes inclinées vers le sommet plomb du diagramme triangulaire de Gibbs. L'une d'elle relative à l'alliage contenant 19 0/0 d'étain (Point n° 5) présente par rapport aux autres une pente anormale, plus accentuée, semblant accuser un défaut d'étain dans la couche plombifère. Trois équilibres distincts ont confirmé cette anomalie. Si l'on prolonge cette droite de conjugaison jusqu'à sa rencontre avec le côté Pb-Sn du diagramme, les coordonnées du point d'intersection correspondent à un alliage binaire, renfermant 84 0/0 de Pb pour 16 0/0 d'étain. Ces proportions caractérisent précisément la combinaison hypothétique Pb_3Sn . Cette coïncidence ne peut, selon nous, être considérée comme fortuite, surtout si on la rapproche d'un autre fait d'expérience, qu'il nous a été donné d'observer.

Nous avons insisté plus haut sur la nécessité d'un repos prolongé à la température fixe de 520° afin de permettre aux deux couches de se séparer complètement. En fait, la durée de décantation était prolongée jusqu'à 18 ou 20 heures et croissait, en principe, avec la

teneur en étain. Seul, entre tous, l'alliage N° 5 (de composition globale 19 0/0 Sn, 40,5 0/0 Zn et 40,5 0/0 Pb) se séparait en deux couches avec une très grande rapidité ; une durée de décantation de deux heures était largement suffisante pour réaliser l'homogénéité des deux couches, celle-ci apparaissant avec netteté sur les métallographies qui en ont été faites. Ce phénomène, qui avait attiré notre attention, nous a incité à renouveler à trois reprises la totalité des essais et les résultats obtenus ont été en parfaite concordance. Il est possible de l'interpréter en admettant que la dissimulation d'une partie de l'étain sous forme de combinaison a augmenté la fluidité des deux couches et facilité la démixtion.

Il est entendu que cette combinaison Pb_3Sn n'a jamais été obtenue à l'état cristallisé par refroidissement d'alliages fondus de Plomb et d'étain. Elle n'apparaît pas non plus sur le diagramme du binaire Pb-Sn révisé récemment par Honda (4) et Stockdale (5). Toutefois on remarque sur la branche du liquidus de ces binaires riches en Plomb, une dépression accusée dont l'abscisse est précisément voisine de celle de la combinaison Pb_3Sn . Comme dans de nombreuses courbes cryoscopiques où se révèlent de semblables dépressions, il est parfaitement légitime de l'attribuer à l'existence d'une véritable combinaison, celle-ci étant, toutefois, déjà presque totalement dissociée à ces températures élevées.

Trois observations expérimentales de natures très différentes convergent donc vers la possibilité d'existence en milieu liquide d'une combinaison de Plomb et d'Etain, vraisemblablement Pb_3Sn , cette combinaison étant, semble-t-il, presque totalement dissociée aux températures où les observations peuvent être effectuées.

La courbe de démixtion que nous avons tracée, tout en présentant une similitude d'aspect indéniable avec celle donnée par Wright, en diffère beaucoup quantitativement. Quoique relative à la température de 650°, la courbe de Wright enveloppe complètement la nôtre tracée à 520°. C'est l'inverse qui devrait être observé. Selon Wright, par ailleurs, le point critique à 650° présente une concentration en étain de 35 0/0, sensiblement supérieure à celle de 29 0/0 que nous avons déterminée à 520°. Cet écart, qui révèle dans les expériences de Wright une étendue exagérée de la surface de trouble, est dû très vraisemblablement à une agitation insuffisante des deux couches en présence, ces dernières, comme nous l'avons indiqué, ayant peu de tendance à se mélanger par suite de leur grande différence de densité. Signalons d'autre part que Wright a présumé l'existence de la combinaison Pb_3Sn aussi bien dans son étude du système PbSnZn que dans celle qu'il a faite du ternaire PbSnAl.

Nous avons enfin effectué des métallographies microscopiques des deux couches après refroidissement et cristallisation. Elles nous ont permis tout d'abord de nous rendre compte de l'homogénéité de chacune des couches. Le polissage de la couche riche en plomb est toujours délicat, ces alliages étant très mous. L'attaque a été effectuée au ClH N/10 qui en les colorant en noir, permet de distinguer aisément les constituants riches en zinc des alliages à haute teneur en plomb lesquels demeurent inattaqués.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SPRING et ROMANOFF, *Zeits. anorg. Chem.*, 1896, 13, 29.
- (2) HASS et JELLINSK, *Zeits. anorg. Chem.*, 1933, 212, 356.
- (3) WRIGHT, *Proceedings Roy. Soc. Lond.*, 1892, 50, 372.
- (4) HONDA et ABE, *Sci. Reports Tohoku Univ.* [1] 1930, 19, 315.
- (5) STOCKDALE, *Journ. Inst. Met.*, 1932, 49, 267.

Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse
Laboratoire de Chimie-Physique.

**N° 8. — Sur la recherche fine et le micro-dosage des
éléments rares par luminescence ;
par M. Marcel SERVIGNE.**

(8.6.1939.)

Un nouveau procédé général d'analyse fine des terres rares par luminescence, est basé sur les faits suivants :

- 1° Choix d'un diluant solide : le tungstate de calcium.
- 2° Chauffage de la substance luminescente à une température sélective des émissions étudiées (90° C).
- 3° Mode particulier d'excitation de photo-luminescence, où la radiation ultra-violet $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ se trouve être dominante.

Le concours de ces circonstances permet d'opérer de manière expéditive la détection de chacun des oxydes rares, en micro-quantité souvent inférieure au millionième. La méthode a été appliquée au cas de quelques mélanges complexes d'oxydes. Le micro-dosage est praticable dans des conditions semblables.

L'analyse par luminescence s'est montrée un précieux moyen d'investigation, dès le début des études systématiques entreprises sur le groupe compact des éléments de terres rares.

On sait, à cet égard, que la plupart de ces éléments présentent, la propriété remarquable de donner, en dilution dans une substance solide appropriée, une émission spécifique de cathodo- ou photo-luminescence ; le spectre de cette émission est constitué à la température ordinaire par des raies ou des bandes étroites se prêtant à des mesures précises (1). Les éléments rares dont les sels sont colorés peuvent émettre des radiations visibles ; ce sont : le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium. D'autre part, au gadolinium, au lanthane et au cérium appartiennent les apparitions ultra-violettes connues. La région du proche infra-rouge se trouve être de plus nettement intéressée par le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le dysprosium.

(1) Voir l'exposé général et la bibliographie sur la luminescence des éléments de terres rares dans l'ouvrage : Luminescence des corps solides M. Cuats (*Presses universitaires*, 1934).

La luminescence de ces phosphorogènes n'est pas un phénomène strictement élémentaire : en même temps qu'à l'élément responsable, elle doit sa physionomie particulière à quelques autres facteurs, tels que la *composition chimique de la matière diluante*, le *mode de préparation*, le *traitement thermique préalable*, l'*état final de cristallinité* de la solution solide luminescente. La forme et l'intensité de l'énergie excitatrice sont aussi des variables souvent opérantes.

Le jeu déjà complexe de ces circonstances peut être encore aggravé, dans l'examen d'un mélange de terres rares, par une interaction entre les différents centres phosphorogènes d'un même diluant ; par exemple, dans la chaux, l'émission attendue du praséodyme se trouve être souvent paralysée par le voisinage du samarium prédominant.

Il est cependant possible de tourner les difficultés que présente l'application à l'analyse de toutes ces remarques : c'est par l'addition au diluant de sels alcalins ou par l'addition d'éléments étrangers activateurs ; c'est aussi par le changement plus complet de la nature chimique du composé diluant, que l'on peut, selon les cas, offrir à chacun des phosphorogènes en mélange l'occasion de vibrer plus sélectivement dans un milieu cristallin mieux approprié.

Il faut enfin noter que, dans le domaine de la recherche très fine, au-dessous de la concentration optimum du centième de terre rare, la composition spectrale de la lumière dégagée se simplifie au fur et à mesure de la raréfaction du corps actif, jusqu'à ne présenter, avant l'extinction, qu'une ou deux bandes principales. Ces ultimes bandes ont souvent signalé sans ambiguïté aux auteurs la présence des corps les plus actifs tels que le praséodyme, le samarium ou l'euporium, à des concentrations inférieures au centmillième.

Les œuvres fondamentales de Sir W. Crookes, Lecoq de Boisbaudran, G. Urbain, Lenard et Klatt (2) sont riches en exemples d'application de ce procédé d'analyse très fine qui, généralisé, a été étendu depuis trente ans à de nombreux domaines ; non seulement en chimie pure, mais aussi en minéralogie, où il reste encore un moyen de choix pour détecter des traces de corps autrement inaccessibles.

La *limite extrême de la sensibilité* de cette méthode tient, dans chaque cas, au choix des différents facteurs de production et d'étude du phénomène de luminescence. La rapidité et la commodité des recherches sont également des points intéressant le chimiste.

En cathodo-excitation, les diluants les mieux appropriés à l'activité de très faibles quantités de phosphorogènes rares sont : les oxydes, les sulfures, les fluorures, les sulfates alcalino-terreux. On cite un sulfure de strontium dans lequel le samarium a été décelé à la proportion du millionième (3).

Il fut aussi utile, pour le contrôle de la purification des oxydes

(2) Sir W. CROOKES, *Phil. Trans.*, 1881, 176, 169. — LECOQ DE BOISBAUDRAN, *C. R.*, 1890, 103-105. — LENARD et KLATT, *Ann. phys.* (9), 1904, 15, 225. — G. URBAIN, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1909, 18, 366.

(3) *Handbuch der Arbeitsmethoden in der an. Chemie* Bd., 1926, 4, 382,

rare, de savoir que certains d'entre eux pris à l'état massif, tels que l'oxyde de gadolinium, pouvaient servir de diluant aux éléments voisins dispersés, tels que l'euporium (4).

La photo-luminescence, plus couramment mise à profit pour des raisons pratiques, a pour le même objet ses diluants d'élection : sulfures, fluorures alcalino-terreux, halogénures alcalins. C'est aussi, récemment signalé, l'*acétate de lanthane cristallisé* (5), fluorescent à l'état pur, et dont une faible émission de phosphorescence peut indiquer la présence d'éléments résiduels : le samarium à la concentration de 5 0/0, l'euporium 0,1 0/0, le terbium 0,1 0/0, le dysprosium 1 0/0.

Dans le même ordre d'expériences, il a été encore proposé *la perle de borax*, à laquelle on incorpore par fusion des traces de sels de certains éléments rares (6). La luminescence de cette perle examinée au microscope, sous la lumière de Wood, permet de saisir la présence des phosphorogènes en quantité absolue de l'ordre du millionième de gramme avec une dilution extrême de l'ordre de un-cinqmillième. Le procédé a été appliqué en recherche qualitative dans les minéraux, pour le cérium, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium (7). Il fut également pratiqué dans la détection et le micro-dosage approximatif de l'uranium (8).

Tous ces résultats témoignent des efforts accomplis en vue d'établir, en micro-analyse des terres rares par luminescence, une technique simple d'application générale et immédiate.

Au cours de nombreux essais sur la photo-luminescence des substances solides, nous avons noté quelques faits qui mènent à instituer un procédé nouveau visant au même but.

Choix d'une substance solide diluante.

Il s'agit, en premier lieu, d'une classe de composés chimiques qui, parmi les diluants connus, paraissent être ici les mieux appropriés : ce sont les tungstates et molybdates normaux, eux-mêmes luminescents à l'état très pur, tungstates et molybdates alcalino-terreux, de zinc, de cadmium, de plomb ; plus particulièrement, *le tungstate de calcium*.

a) *Luminescence du tungstate de calcium pur*. — Ce corps, cristallisé à *haute température*, a une émission bleue actinique, dont le spectre est formé par une large bande diffuse occupant toute la région visible, avec fort maximum vers $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ (fig. 1, spectre A). A intensité d'excitation et à température constantes, cette émission est d'autant plus vive et instantanée que le composé est plus pur.

(4) G. URBAIN, *Loc. cit.*

(5) H. GOERRECHT et R. TOMASCHEK, *Ann. Physik.*, 1937, 29, 324.

(6) M. HAITINGER, *Akad. Wiss. Wien. Math. Naturw. Klasse Abt IIa*, 1933, 142, 339.

(7) A. KOHLER et H. HAERLANDT, *Chemie des Erden*, 1934, 9, 88.

(8) F. HERNEGGER, *Mitteil. d. Inst. f. Radlumsforschung Nr. 301 a, Wiener Anzeiger*, 1933, Nr. 2. — F. HERNEGGER et B. KARLIK, *Wiener Ber. Abt IIa*, 1934, 144, 217.

Le fait est souvent interprété comme un phénomène de fluorescence du corps bien cristallisé WO_4Ca (9). Il est vérifié avec les autres diluants cités plus haut et incite à ranger toutes ces substances parmi les composés inorganiques fluorescents à l'état pur, tels que les sels d'uranyle et le platinocyanure de baryum.

b) *Luminescence du tungstate de calcium impur. Application à l'analyse.* — La présence reconnue de certaines impuretés (éléments communs ou éléments de terres rares) dans ce composé fait apparaître sa qualité de *diluant*. C'est ainsi que l'addition, par diffusion thermique, des oxydes de bismuth, de manganèse, de plomb, d'arsenic, de cuivre, à la proportion voisine du millième entraîne, dans un effet opposé à celui de la purification chimique, un affaiblissement de l'émission bleue ; simultanément se développe une nouvelle émission à persistance sensible (10). Ce dernier fait relève nettement d'un phénomène de « phosphorescence » dû au jeu luminogène des oxydes étrangers au diluant.

L'intensité et la répartition énergétique spectrale de cette phosphorescence sont variables avec les impuretés. Les éléments communs cités plus haut ne se manifestent que par une faible bande spectrale diffuse, peu caractéristique dans le vert, le bleu ou le violet.

Par contre, le cas des éléments de terres rares est beaucoup plus net. Il se signale, à la concentration optimum de l'ordre du centième avec un fort amoindrissement de la bande de fluorescence propre aux tungstates ou aux molybdates, par l'apparition complémentaire et brillante du spectre spécifique de l'élément rare (*fig. 1*, spectres A et C). Ce spectre intéresse généralement le domaine des radiations visibles de grandes longueurs d'onde, sauf pour le gadolinium (ultra-violet), le néodyme (infra-rouge).

L'aptitude toute particulière du tungstate de calcium ou du molybdate de calcium à favoriser l'activité du samarium, a été signalée et mise à profit dans la détection directe de cet élément rare (11). Plus généralement, la haute efficacité des tungstates ou molybdates comme diluants des terres rares en concentration optimum, fut récemment mise en évidence, puis appliquée à la production pratique de lumière sensiblement blanche (12).

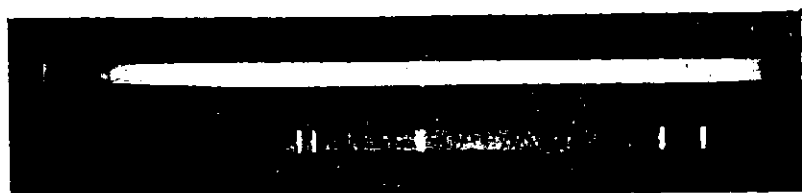
Cette même circonstance doit aussi permettre de saisir par spectrographie l'effet de faibles traces de ces phosphorogènes rares.

(9) Principalement E. TIEDE et F. RIEMER, Diss. Berlin, 1920, D. R. P. 353.075. — E. TIEDE et A. SCHLEEDER, *Ber.*, 1923, 29, 304. Préparation du composé très pur, A. SCHLEEDER, *J. prakt. Chem.*, N. F. 1932, 133, 54. — Il est possible que la luminescence bleue du tungstate de calcium très pur ne relève pas uniquement d'un mécanisme de « fluorescence » et qu'à cette dernière une partie « phosphorescente » soit superposée. E. TIEDE et A. SCHLEEDER signalent, en effet, une nette persistance de l'émission lumineuse à -100°C .

(10) RIEMER, *Loc. cit.*

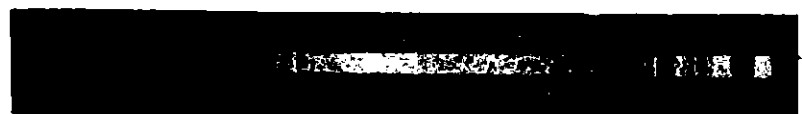
(11) G. URBAIN, *Loc. cit.* — BRUNNINGHAUS, Thèse, Paris, 1910. — DE RHODEN, *Ann. Chim. Phys.*, 1915, 3, 338. — E. IWASHI, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokyo*, 1938, 34, 487.

(12) M. SERVIGNÉ, *C. R.*, 1935, 200, 2015, 1936, 203, 1247. — G. CLAUDE, *C. R.*, 1936, 203, 1203.

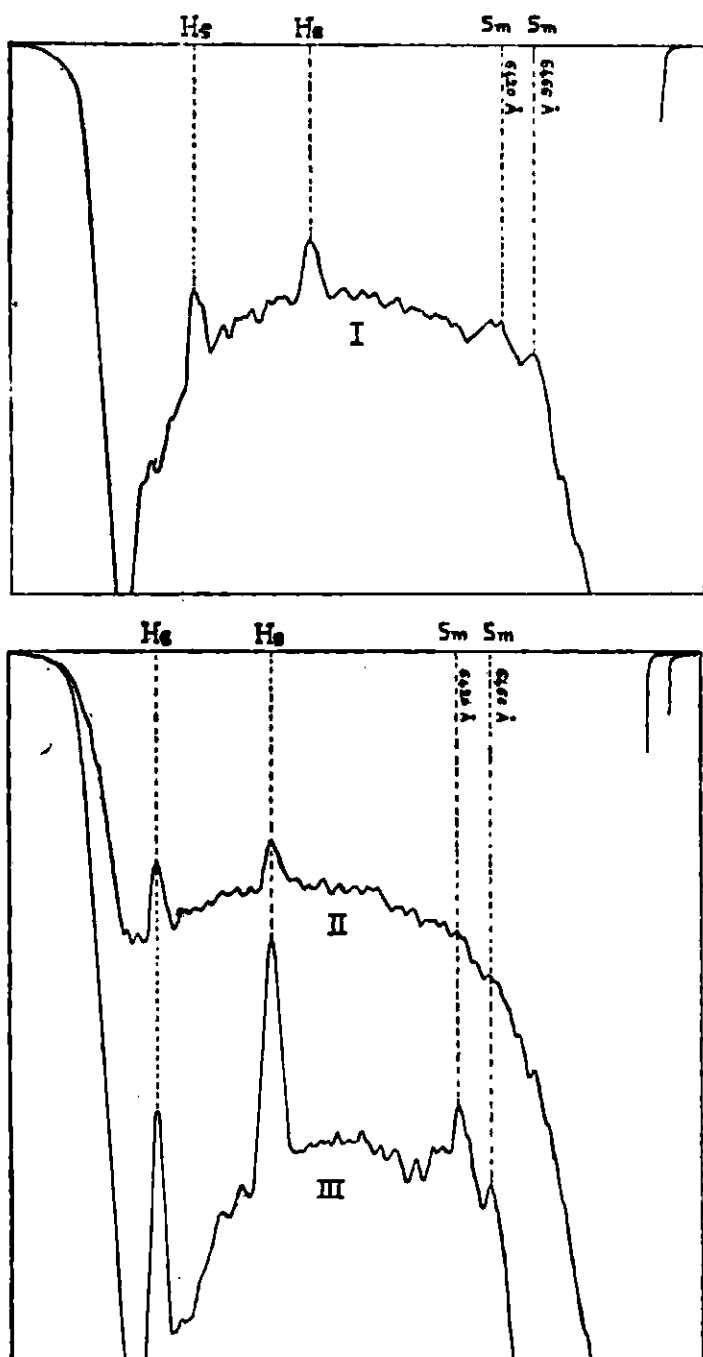


Spectre A.
(Tungstate de calcium
à 15° C).

Spectre B.
(Tungstate de calcium
à 120° C).



Spectre C.
(Tungstate de calcium
+ 20/0 Sm) t = 15° C.



Enregistrements micro-photométriques de spectres de luminescence (1) :

Courbe 1 : Tungstate de calcium + 10^{-8} Sm (t = 15° C).

Courbe II : Tungstate de calcium + 10^{-7} Sm (t = 15° C).

Courbe III : Tungstate de calcium + 10^{-7} Sm (t = 90° C).

Fig. 1.

(1) Ces enregistrements ont été exécutés au Laboratoire de M. E. Vassy (Laboratoire d'Enseignement de Physique. Sorbonne).

On constate effectivement, à la température ordinaire, par excitation en lumière ultra-violet ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$), la présence nette des bandes étroites principales de chacun des éléments suivants : praséoyme, néodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, erbium, thullium, ajoutés au diluant chimiquement pur dans une proportion de l'ordre du cent-millième (fig. 1, courbe 1). Le lanthane, le cérium ne sont pas apparents dans les mêmes conditions.

c) *Remarques sur le diluant utilisé.* — Le tungstate de calcium qui sert aux présentes expériences est formé à partir du mélange intime des oxydes de tungstène et de calcium, par chauffage à 1100°C pendant deux heures. Le diagramme Debye-Scherrer des micro-cristaux obtenus est composé d'un ensemble de raies très nettes, propre au système cristallin quadratique et superposable à celui d'une Scheelite très lumineuse (tungstate de calcium naturel). La substance ne manifeste, en l'absence de phosphorogènes, aucune persistance. Elle renferme moins de un cent millième de fer ; elle est exempte de plomb, de cuivre et d'argent.

Il faut remarquer que la question du degré de pureté requis pour le diluant n'a pas ici l'importance essentielle qui la mettait au premier plan dans l'étude de l'émission bleue de « fluorescence ». Il arrive même que l'addition d'impuretés communes, telles que l'oxyde de bismuth à la dose du cent millième, ne modifie pas la sensibilité de la substance. Il paraît donc suffisant de s'arrêter au stade de la pureté spectroscopique du produit. Cette remarque est intéressante en pratique.

Un tel tungstate de calcium offre sur les sulfures sensibles de zinc, de calcium, de strontium, auxquels on pourrait ici penser, l'avantage de sa plus grande stabilité chimique pendant les longues irradiations. De plus, il se prête à la formation de solutions solides parfaitement homogènes, grâce à la possibilité de sa fusion totale dans une capsule de silice pure en présence du sel phosphorogène (13). Après refroidissement, la masse blanche subit un broyage très fin, sans dommage durable pour la luminescence des cristaux, car ceux-ci, une fois recuits à 700°C , ont un rendement lumineux maximum et invariable.

Tous ces résultats réguliers et reproductibles ne pourraient être aussi aisément obtenus avec les sulfures peu fusibles, photo-sensibles et souvent polymorphes.

Au delà des limites accessibles indiquées plus haut, on constate sur les spectrogrammes que le fond continu visible dû au diluant devient uni ; il laisse seulement émerger, quel que soit l'élément rare ajouté, les vives raies spectrales de l'émission de la source excitatrice (fig. 1, courbe II).

Mais une nouvelle remarque, relative à l'action de la chaleur sur la luminescence des corps utilisés, va permettre d'affiner la méthode.

(13) Les traces de silice dont les vapeurs viennent se condenser dans la masse en fusion pendant le chauffage, n'ont ensuite aucune influence sur la luminescence de la solution solide.

Comportement thermique des émissions du tungstate normal de calcium.

On peut faire à ce sujet une expérience simple (14) : on sait qu'un échantillon de tungstate de calcium samarifère au millièrme répond à la raie $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ par une émission visible, où les radiations rouges et bleues de phosphorescence et de fluorescence se trouvent mélangées en une lumière résultante de couleur *mauve* ; il suffit alors de chauffer progressivement la substance lumineuse jusqu'à la température de 90° C pour observer un virage net de la nuance primitive au *rouge*. Cette apparence montre, d'une part, la grande sensibilité de l'émission bleue, qui, par élévation même ménagée de la température, s'éteint progressivement ; elle indique, d'autre part, la stabilité des centres luminogènes samariés dont l'émission rouge orangé subsiste encore à la fin de l'expérience.

Cette dernière propriété est commune à toutes les solutions solides d'éléments rares dans les tungstates ou molybdates précités, même impurs.

L'observation spectrographique du phénomène (*fig. 1* spectres A et B) permet de préciser que l'affaiblissement de l'intensité du spectre d'émission du diluant est surtout marqué vers ses deux extrémités. Ainsi se trouve en particulier dégagée la région intéressante, entre $\lambda = 7000 \text{ \AA}$ et $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, où pourront maintenant apparaître *plus visiblement qu'à froid* les bandes thermostables des phosphorogènes extrêmement raréfiés.

La température nécessaire à la disparition complète du fond continu spectral serait d'environ 150° C ; mais cette trop forte élévation de température affecte également, jusqu'à les supprimer, les émissions des éléments rares en très faible concentration. Il est probable qu'en ce point la profonde déformation du réseau cristallin du diluant n'est plus compatible avec le jeu émissif de tous les centres lumineux. Déjà, par chauffage plus ménagé, l'effet connu d'élargissement des faibles bandes spectrales étudiées et de leur léger déplacement vers les grandes longueurs d'onde est observable. La température acceptée sera celle qui permet d'arriver jusqu'à un affaiblissement notable de l'intensité du spectre continu et pour laquelle, cependant, les déformations des bandes intéressantes ne sont pas encore gênantes. C'est vers 90° C que ces conditions sont réalisées (*fig. 1*, courbes II et III). Cette dernière remarque est mise à profit, grâce à l'emploi complémentaire des dispositifs qui vont être maintenant décrits.

Dispositifs pour l'excitation et l'examen des émissions de photo-luminescence.

Si l'excitation cathodique est capable de fournir des spectres d'émission souvent plus complets, plus brillants et plus purs que l'excitation par la lumière ultra-violette, celle-ci a sur la première

(14) C. R., 1936, 203, 1247.

l'avantage d'une mise en œuvre simple. Le premier dispositif d'étude de photo-luminescence que nous utilisons (*fig. II*) constitue un moyen général d'examen (15), applicable à tous les composés solides luminescents ; il est facilement transposable à l'étude des liquides.

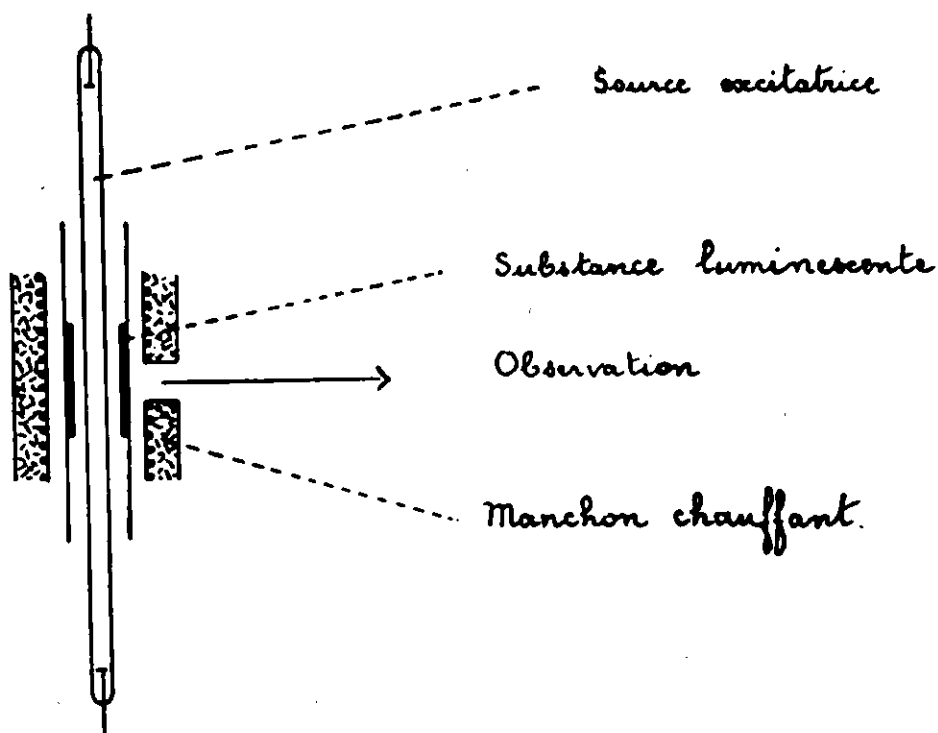


Fig. II

Premier dispositif. — La source de rayonnement exciteur est l'ampoule à décharges centrale. Son enveloppe, en quartz fondu d'un diamètre extérieur de 7 mm., est très mince (épaisseur de 0,5 mm.) et par conséquent peu absorbante des rayons ultra-violet de courte longueur d'onde. Elle est remplie de gaz argon sous la pression de 8 mm. de mercure et de vapeurs saturante de mercure. Dans ces conditions, à faible intensité d'alimentation (10 mA en courant alternatif), une ampoule de 30 cm. de longueur consomme 5 watts. Elle fonctionne en régime luminescent, la colonne positive du mélange gazeux électriquement excité occupant toute sa longueur ; la répartition énergétique spectrale de son émission est celle de l'arc à mercure.

L'énergie de la partie ultra-violette du rayonnement représente environ 65 0/0 de l'énergie totale dissipée dans le tube, et se trouve répartie dans un large domaine, jusque vers $\lambda = 2000 \text{ \AA}$; elle est particulièrement concentrée aux raies de résonance du mercure

(15) Application à l'examen des minéraux : M. SERRVIONE, *Bull. Soc. de Minéralogie* 1939, 52 (sous presse).

$\lambda = 3650 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2537 \text{ \AA}$; les tungstates sont très sensibles à cette dernière radiation.

Le rayonnement visible, de faible intensité, a un spectre formé des raies espacées propres au mercure ; ce spectre est totalement privé de fond continu. On peut donc admettre, même pour des poses photographiques prolongées, l'émission *intégrale* de cette source de radiations ultra-violettes *étendues* ; il n'est pas ici nécessaire d'avoir recours aux filtres habituels, qui absorbent les trop gênantes émissions visibles et infra-rouges des lampes à vapeur de mercure pur.

La forme très allongée de l'ampoule se prête à la disposition de la figure II. Le corps solide étudié est réparti, à l'état microcristallin et en couche très mince, sur un manchon en verre Pyrex ou en quartz. C'est ainsi que l'ensemble : source et substance excitée, se trouve groupé en un espace minimum qui assure au procédé un haut rendement.

Enfin une résistance extérieure de chauffage électrique permet, s'il est utile, de porter la température de la substance photoluminescente jusqu'à 120° C .

Deuxième dispositif. — L'avantage du mode précédent d'observation se trouve encore accru, dans le cas de corps chimiquement très stables, si l'on dispose le revêtement de la substance étudiée, non plus à l'extérieur, mais à l'intérieur de l'ampoule à décharges (fig. III) (16). La paroi de cette nouvelle ampoule est en verre

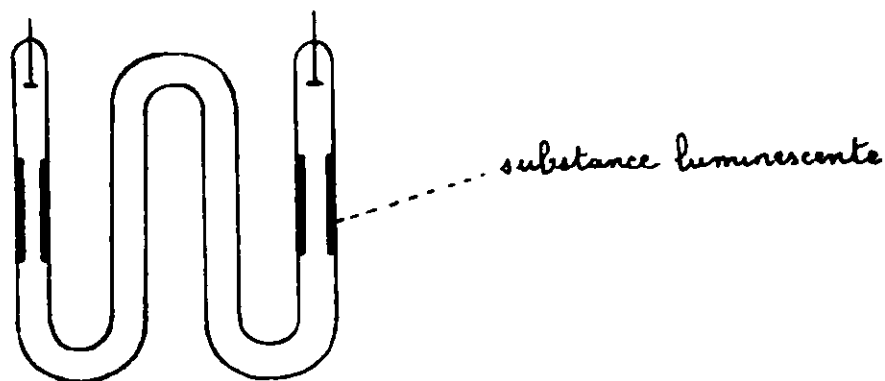


Fig III

Pyrex lorsqu'on se limite à l'examen des émissions visibles, très proches ultra-violettes ou proches infra-rouges. Les autres caractéristiques de l'ampoule peuvent être prises identiques à celles de la précédente. Nous adoptons cependant un tube de diamètre supérieur (8 mm.), le gaz (argon, mercure) se trouvant encore excité

(16) M. SERVIGNE, C. R., 1937, 204, 863.

en régime luminescent. Il a été démontré qu'on réalise ainsi une *photo-excitation* (17) qui mène à un rendement lumineux très élevé, en l'absence totale d'écran solide entre la colonne gazeuse et le corps luminescent.

La température du tube, support de la substance, peut être aisément réglée jusqu'à 150° C, sans manchon chauffant supplémentaire, par le choix de la densité du courant admis dans l'ampoule.

Il faut ajouter qu'un obstacle sérieux à la diffusion de ce second dispositif dans tous les Laboratoires est sa réalisation pratique, qui relève d'un domaine délicat de la technique. Sa mise en œuvre s'est trouvée cependant justifiée dans la recherche de certains résultats très fins.

Les deux dispositifs généraux précédents sont adaptés à l'examen à 90° C du tungstate de calcium renfermant des traces de terres rares. Pour fixer les émissions ainsi obtenues, nous utilisons un spectrographe très lumineux ouvert à $f/4$ et peu dispersif (192 Å par mm. vers $\lambda = 5600$ Å), à équipement de flint ou à équipement de quartz.

On peut opérer la photographie des spectres dans le visible sur les plaques de la maison Ilford, marque Astra III, à grain très fin et à courbe de sensibilité régulière. La durée des poses n'excède généralement pas une demi-heure. Dans le cas fréquent où l'émission spectrale principale est localisée dans la région des longueurs d'onde supérieures à $\lambda = 5500$ Å, on dispose contre la fente du spectrographe un filtre rouge à la gélatine, afin d'éviter dans les autres régions les surexpositions gênantes.

Le cas du néodyme est particulier. Les émissions nettement caractéristiques de cet élément sont en effet, dans nos conditions, situées vers l'infra-rouge à $\gamma = 10.800$ Å (18). Les plaques employées étaient de la maison Agfa, marque Infrarot 1050, la durée des poses photographiques se trouvant alors prolongée jusqu'à 48 heures.

Résultats :

Elément (19)	Concentration limite accessible à 90° C dans le tungstate de calcium (en g. par gramme du diluant)	Quantité absolue limite mise en évidence (en g.)
Praséodyme	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Néodyme	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Samarium	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-11}$
Europium	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Gadolinium	10^{-8}	10^{-8}
Terbium	$5 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Dysprosium	$5 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Erbium	10^{-8}	$5 \cdot 10^{-9}$
Thulium	10^{-8}	$5 \cdot 10^{-9}$

(17) C. R., 1936, 203, 581.

(18) M. SERVIONE, C. R., 1939, 209, 210.

(19) Les terres rares utilisées dans les présentes expériences proviennent de la collection du Professeur Georges Urbain, à qui je dois cette générosité.

Les oxydes d'ytterbium et de lutécium nous ont fait défaut et n'ont pu figurer dans les résultats.

Les limites des faibles concentrations encore accessibles sont notées dans la première colonne du Tableau.

Les données de la deuxième colonne fixent les micro-quantités limites absolues de terres rares décelables; elles sont atteintes grâce à la possibilité offerte par les dispositifs précédents de n'occuper, si nécessaire, qu'une minime quantité de matière émissive, convenablement répartie vis-à-vis de la fenêtre d'observation. Cette quantité peut être réduite à 0,5 mg., sauf pour le néodyme et le gadolinium. Dans ce cas extrême, la durée de la pose spectrographique qui permet de vérifier les données de la colonne I doit être prolongée à une heure.

Mais le cas d'application pratique de ces essais est souvent celui de *mélanges* d'éléments rares phosphorogènes. A cet égard, il a été constaté que la méthode peut aussi clairement rendre compte de l'existence de praséodyme ou de samarium à la concentration de 5.10^{-7} , en présence d'une quantité mille fois plus forte de lanthane inapparent. De plus, dans une fraction de terbium assez pur, un millième de dysprosium peut être mis en évidence. Nous notons enfin que, dans le cas d'un mélange plus complexe de plusieurs terres rares renfermées en *très faible concentration dans le tungstate de calcium*, l'émission encore visible de chacun des phosphorogènes à la dose du cent millième ne paraît pas être influencée par le phénomène d'interaction connu par ailleurs.

Tous ces résultats ont permis d'envisager une application de la présente méthode au contrôle de la séparation des éléments rares par fractionnement de leurs mélanges naturels. C'est ainsi que la purification industrielle d'un oxalate de lanthane, celles d'un oxalate de samarium et d'un oxalate de praséodyme, ont pu être suivies jusqu'à un stade avancé, où la concentration des éléments voisins, présents et décelables, était certainement inférieure au dix-millième (20).

Dans le même ordre d'applications, signalons encore l'avantage qu'offre pour la recherche de nombreuses terres rares dans une solution liquide très diluée, l'emploi préalable d'un sel *entraîneur* de lanthane; on sait en effet que l'oxyde de cet élément sera ensuite inapparent et neutre à côté des phosphorogènes entraînés, lorsqu'on procèdera à l'examen de luminescence.

Application au micro-dosage.

Dans l'étude des émissions de luminescence, comme en colorimétrie, les évaluations quantitatives sont faites en comparant dans des conditions invariables, l'émission du corps étudié avec celles d'une série de substances synthétiques étalons.

Pour obtenir dans de telles mesures une bonne précision, un des facteurs les plus importants et les plus difficiles à réaliser est la *stabilité de l'émission*; celle-ci tient, d'une part, à la stabilité de l'excitation, et, d'autre part, à la stabilité chimique de la substance émissive.

(20) Ces essais ont été réalisés avec le concours de la Société des Terres Rares.

L'ensemble des dispositions décrites pins haut offre ici des conditions favorables.

C'est ainsi que, en collaboration avec M. E. Vassy (21), nous avons établi une méthode précise de micro-dosage, applicable aux éléments de terres rares du tableau. Un essai détaillé a été exécuté avec l'oxyde de samarium pur.

Le dispositif employé est celui de l'ampoule à décharges unique, alimentée par un courant maintenu constant.

Les échantillons à comparer, divisés en grains de taille uniforme, peuvent être répartis en quantités égales sur des surfaces cylindriques égales, le long de branches indépendantes et suffisamment espacées du tube de verre Pyrex. La température uniforme de régime est de 80° C.

Les échantillons sont d'abord constitués par le diluant unique *tungstate de calcium* renfermant à l'état de solution solide homogène le phosphorogène en concentrations connues, depuis le millième jusqu'au millionième. L'application des méthodes habituelles de photométrie photographique mène alors au résultat suivant :

L'intensité de la bande rouge à $\lambda = 6857 \text{ \AA}$ du samarium, compte tenu de la faible intensité du fond continu superposé, est proportionnelle à la concentration de l'élément rare actif, lorsque cette concentration est inférieure au dix-millième et prise, en particulier, entre le dix-millième et le cent-millième.

De ce fait découle directement le micro-dosage de l'oxyde de samarium et des autres terres rares. Il suffit, pour sa mise en œuvre, que l'un des manchons photométrés soit constitué par la substance diluante, renfermant le phosphorogène à doser dans les limites de concentration voulues. La précision obtenue dans les mesures est de l'ordre de 5 0/0.

Résumé.

Grâce aux propriétés de photo-luminescence du tungstate de calcium en tant que diluant des éléments rares, et par l'emploi des dispositifs décrits, il est possible de faire la micro-recherche de la plupart des terres rares jusqu'à des quantités absolues de l'ordre de 10^{-10} g. Le micro-dosage est pratiqué dans des conditions semblables.

Ces conclusions sont applicables au cas de quelques mélanges d'oxydes rares.

Tous ces résultats précisent et étendent, dans un sens surtout pratique, une des plus intéressantes applications chimiques du phénomène de luminescence.

(Laboratoire de Recherches Physico-chimiques.
Institut National Agronomique.)

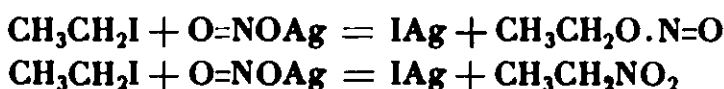
(21) M. SERVIONS et E. VASSY, *C. R.*, 1937, 204, 1566.

**N° 9. — Préparation des carbures aliphatiques nitrés ;
par H. CERF DE MAUNY.**

(13.6.1939.)

HISTORIQUE.

Pour la préparation des divers carbures aliphatiques nitrés, les chercheurs (1) ont le plus souvent fait réagir les alcoylhalogènes avec un nitrite métallique (nitrite d'argent en général).

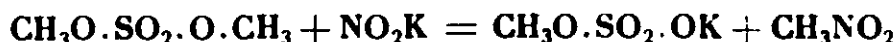


Ces travaux ont été repris méthodiquement en 1929 par Reynolds et Adkin (2). Le rendement est voisin du maximum (77 0/0) pour le butane normal et diminue pour les chaînes ramifiées et les homologues supérieurs (30 0/0 pour le C_8 linéaire). Cette méthode donne un mélange de nitrites, de dérivés nitrés qu'il faut purifier par distillation. Les préparations de Kaufler et Pomeranz (3), de Schriner et Young (4) ont pour but d'établir le mécanisme de la réaction, des formes aci, des pouvoirs rotatoires à déterminer pour les molécules et les sels de Na correspondants.

Ray et Neogi (5) et Panchanon et Neogi (6) ont fait réagir les sels alcalins des acides alcoylsulfuriques avec un nitrite alcalin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{SO}_2-\text{OK}$ par exemple) et ont obtenu également par cette méthode un mélange de nitrites et de corps nitrés.

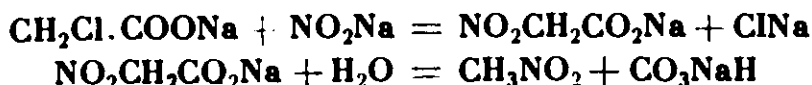
Je voudrais ne pas m'étendre sur la nitration directe des carbures, que j'ai moi-même pratiquée et qui donne un mélange de tous les composés nitrés.

Walden et Pomeranz (3) et Kaufler et Pomeranz ont préparé le nitrométhane par action du sulfate diméthylque sur le nitrite de potassium :



avec un rendement de 50 0/0, mais n'ont pas pu l'appliquer aux termes supérieurs.

La méthode courante de préparation du nitrométhane (rendement 57 0/0) a été mise au point dans les Organics synthèses ; elle est basée principalement sur les travaux de Wilhelm Steinkopf, Georg Kirchhoff, Auger et Wahl (8). C'est la réaction entre les solutions aqueuses de nitrite de sodium et d'un sel de sodium d'un acide organique monohalogéné en α . Par exemple :

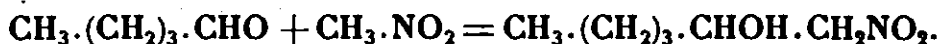


Malheureusement les rendements diminuent à mesure que la chaîne s'allonge et l'exécution de la réaction est fortement entravée par la production des mousses dès que l'on dépasse C_6 . C'est pour-

quoi M. Auger, après avoir réussi avec l'acide α bromoheptylique, avait échoué avec le palmitique. Quelques modifications de détail, nous ont permis d'obtenir par la méthode de M. Auger du nitro-octane avec un rendement de 21 0/0 à partir de l'acide α bromopé-largonique. Ce nitrooctane nous avait servi dans les condensations des carbures aliphatiques nitrés avec les aldéhydes et les amines (9). C'est d'ailleurs pour généraliser ces recherches que nous nous sommes attaché à la séparation de ces carbures mononitrés avec un bon rendement.

Cette méthode de préparation des carbures aliphatiques nitrés en I donne de très bons résultats : produits purs sans isomères, pour les premiers termes.

C'est pourquoi nous avons pensé former les termes supérieurs par synthèse en condensant un des premiers termes avec un aldéhyde aliphatique de façon à obtenir un nitro-alcool ; on introduit ainsi un groupement nitré à la place que l'on désire dans la molécule aliphatique ; par élimination d'une molécule d'eau, on a un composé nitroéthylénique ; par hydrogénation de sa double liaison seule, on obtient le dérivé mononitré du carbure aliphatique saturé. Voici comme exemple de cette méthode synthétique :



Cette réaction est bien connue ; elle a été décrite par Henry (10) et Bouveault et Wahl (11) et par Erich Schmidt et Rudolf Willdenkorf (12). Henry utilisait les carbonates et bicarbonates alcalins comme agent de condensation, ce qui est parfait pour les premiers termes. Bouveault et Wahl (11) ont condensé l'aldéhyde valériannique et le nitrométhane avec une solution aqueuse de potasse comme agent condensant. Pour condenser l'œnanthol avec le nitrométhane, ils ont employé le sodium en fils, mais n'ont pas indiqué de rendement. Nous avons opéré avec le méthylate de sodium en milieu anhydre. Les rendements sont presque théoriques. Il suffit de purifier le sel de sodium obtenu et de mettre en liberté le nitro-alcool par addition d'un acide organique ; cette purification est commode et nécessaire ; en effet les nitroalcools de poids moléculaire élevé se décomposeraient à la distillation que l'on peut ainsi éviter.

Pour obtenir le dérivé nitroéthylénique, nous avons abandonné la méthode au chlorure de zinc et acide acétique de Bouveault et Wahl ; nous l'avons employée au début de nos recherches ; au fur et à mesure que le nombre d'atomes de C de la chaîne s'accroît, celle-ci devient plus fragile, tend à se rompre ; de plus il faut, avant de distiller le produit éthylénique, l'entraîner à la vapeur d'eau, pour le séparer de Cl_2Zn , ce qui est de plus en plus pénible, et devient complètement impossible quand on dépasse C_{10} . Nous n'avons utilisé que l'anhydride acétique pour les termes supérieurs. Par cette méthode nous avons préparé le nitrooctylène et le nitro-tredécylène que nous avons hydrogénés ensuite ; voici le compte rendu de ces expériences :

Condensation de l'œnanthol avec le nitrométhane.

Nous avons pris une molécule + 10 0/0 d'œnanthol pur que nous avons additionné d'une molécule de nitrométhane, et de 750 cm³ d'alcool méthylique contenant en solution quelques pastilles de potasse caustique pure. Nous avons porté cette solution à 70° pendant 5 minutes, et avons laissé en contact 24 heures. Ensuite au cours d'une très vive agitation, on ajoute 23 g. de Na dissous dans 400 cm³ d'alcool méthylique. On laisse reposer 1 heure; on essore et on lave à l'alcool méthylique le sel de sodium précipité. On le sèche dans le vide sulfurique.

Le nitrooctanol est obtenu libre par action en solution étherée de l'acide salicylique sur le sel sodé; l'éther traité au bicarbonate pour enlever les dernières traces d'acide salicylique libre, est séché et chassé. On a le nitrooctanol pur distillant intégralement à 135° sous 10 mm. Rendement : 95 0/0. Liquide jaunâtre.

Déshydratation du nitro-1-octanol-2.

La méthode au chlorure de zinc et à l'acide acétique ne nous a donné qu'un rendement de 50 0/0 en nitrooctylène, tant à cause de la difficulté d'entraînement à la vapeur d'eau qu'à cause de la résinification du produit au cours de la distillation.

Nous avons alors fait agir une molécule d'anhydride acétique sur une molécule de nitrooctanol en chauffant ce mélange pendant 8 heures au bain-marie bouillant puis à la fin pendant 15 minutes à 120°. Après dilution du mélange dans l'eau, extraction à l'éther, lavage de la solution étherée au bicarbonate de sodium, son séchage, et chasse de l'éther, on a un résidu peu coloré distillant à 118° sous 10 mm. et représentant le nitrooctylène avec un rendement de 80 0/0. Le corps est jaune très pâle, et a une odeur assez piquante.

Hydrogénation sélective du nitrooctylène



4 g. de nitrooctylène pur sont dissous dans l'acétone pur et additionnés d'un peu d'oxyde de platine d'Adams, et soumis à l'absorption d'H avec agitation mécanique sous une pression d'un mètre d'eau environ. Les lectures ont été faites de 5 en 5 minutes.

	Lecture corrigée	Lecture brute	différence
Lecture initiale	1975	1780	
5 minutes			220
5			115
5	en 25 minutes = 570 cm ³		104
5			88
5	1370	1260	44
12			30

Nous avons ainsi absorbé 570 cm³ d'H en 25 minutes. La théorie indiquait 520 cm³ + l'H nécessaire à la réduction de l'oxyde de P.

Les 4 g. de produit, l'acétone ayant été séché et chassé avec une colonne, distillent à 129° sous 30 mm. et fournissent 3,2 g. de nitro-

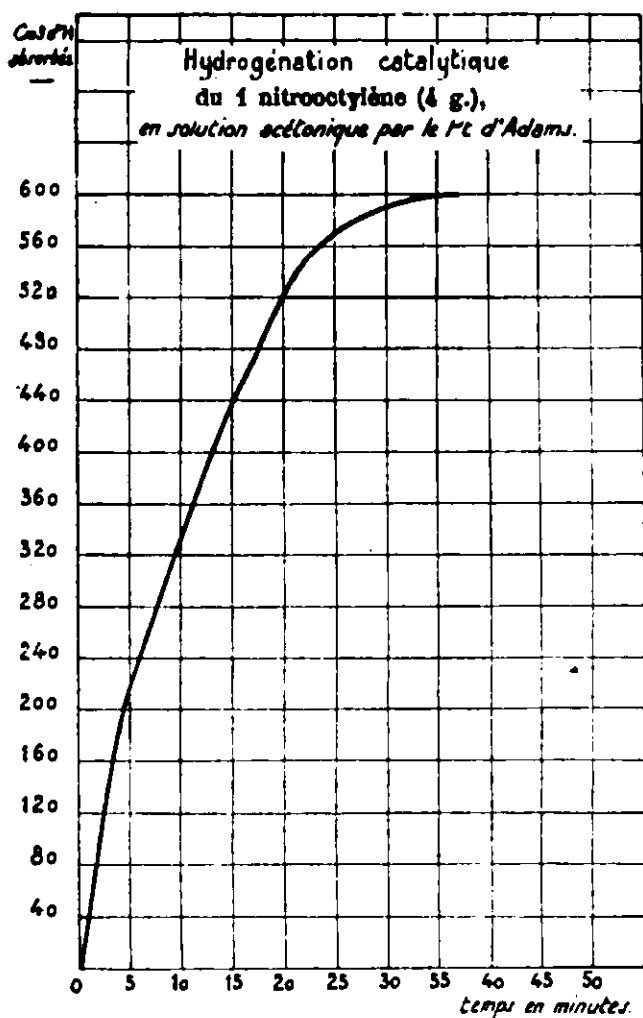


Fig. 1.

octane pur, avec une très légère trace de résine au fond du ballon. Ce nitrooctane pur est un liquide jaune assez visqueux qui cristallise par refroidissement et fond aux environs de + 15°.

Préparation du nitrotredécanol-1.2.

Nous avons opéré exactement comme pour le nitrooctanol; nous avons simplement remplacé l'œnanthol par de l'aldéhyde laurique Givaudan pur. Le nitrotredécanol n'est pas distillable; la purification de son sel de sodium suffit à avoir un produit très propre. Ce corps fond à 32-33°. Nous n'avons pas pu le faire cristalliser dans un solvant adéquat; il était soluble dans tous ceux que nous possédions.

Déshydratation du nitrotredécanol-1.2.

Nous avons pris 10 g. de nitroalcool, 27 g. d'acide acétique cristallisable, et 2,7 g. de Cl_2Zn fondu, et nous avons chauffé le tout

8 heures au bain-marie; la liqueur s'était fortement colorée. Par entraînement à la vapeur d'eau nous n'avons réussi à recueillir que 0,4 g. de corps avec 2 litres d'eau. Nous avons alors abandonné l'entraînement à la vapeur d'eau et précipité le Zn par le polysulfure d'ammonium et l'ammoniaque. Nous avons extrait à l'éther la solution, séché cette solution étherée, puis chassé l'éther; le résidu brunâtre était indistillable.

Nous avons alors pratiqué la déshydratation par l'anhydride acétique comme pour le nitrooctylène. Nous avons obtenu le nitrotredécylène brut avec un rendement de 80 0/0; nous l'avons distillé sous 1,5 mm. de mercure, en le chauffant au bain d'huile à 215°. Il passa régulièrement à 156°, et nous obtînmes le produit pur avec un rendement de 70 0/0.

Hydrogénation sélective du nitrotredécylène.

Nous avons opéré exactement comme pour le nitrooctylène. L'absorption de l'H est un peu plus lente; voici nos lectures pour 5,2 g. de produit en réaction.

Temps initial	Lecture 1810 cm ³	Différence
22 minutes		133 cm ³
6		44
3		44
3		44
3		44
8		88
5		33
3		17
7		44
9		44
7		25
8	1330 cm ³	11

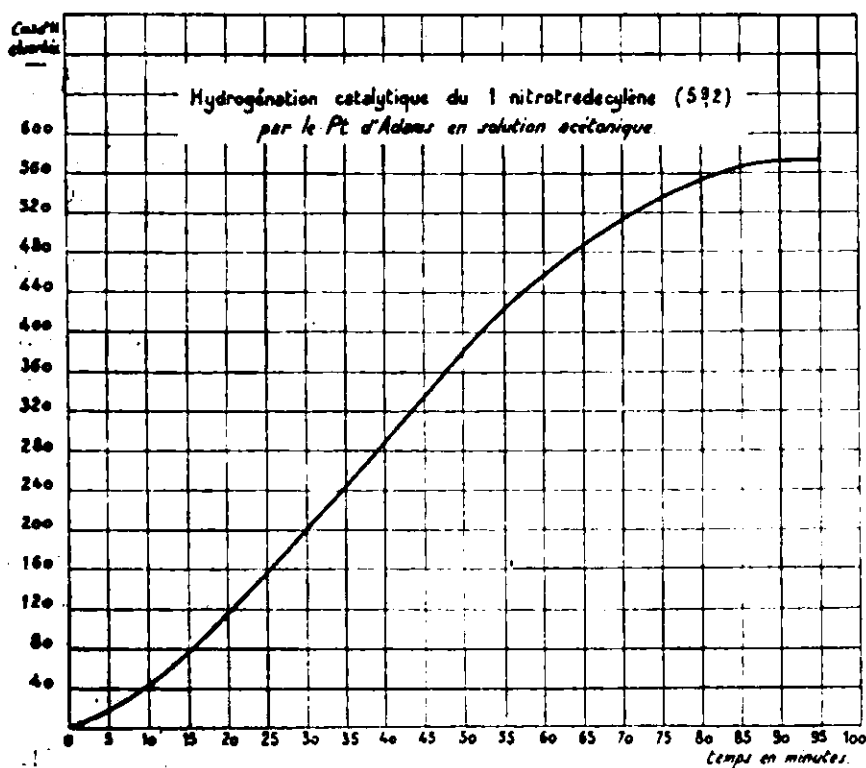


Fig. 2.

En 1 h. 24 minutes (de 17 h. 48 à 19 h. 12) nous avons absorbé sous une pression d'un mètre d'eau environ et avec agitation mécanique constante, à la température de notre laboratoire, 560 cm³ d'H. La théorie indiquait 520 plus la quantité d'H nécessaire à réduire l'oxyde de Pt.

La solution acétonique de nitrotredécane est séchée sur sulfate de sodium; l'acétone est chassé; le résidu, jaune assez foncé, d'odeur rosée, fond brut à 49°. Nous l'avons fait cristalliser dans l'acétate d'amyle. Il fond alors à 70°. Ce sont des cristaux blancs à odeur un peu grasse de rose rouge. Il est probable que la couleur jaune des composés mononitrés est due à une légère altération lors de la distillation, puisque le nitrométhane est incolore et que le nitrotredécane est incolore.

J'aurai voulu compléter l'illustration de cette méthode de synthèse par la préparation directe du nitroheptadécane en partant du nitrométhane et de l'aldéhyde linéaire en C₁₆. Cet aldéhyde existe sur les catalogues des fabricants de produits organiques, mais le produit est un mélange ne correspondant à aucune formule définie.

CONCLUSION.

En condensant le nitrométhane avec un aldéhyde aliphatique, on obtient avec un rendement presque quantitatif un alcool nitré qui est facilement déshydraté (rendement 80 0/0 environ). Dans la molécule du composé nitroéthylénique ainsi obtenu, on peut saturer la double liaison par hydrogénation catalytique sélective sans toucher au groupe nitro, avec un rendement quantitatif. Cette série de réactions très faciles à réaliser donne des carbures aliphatiques nitrés en 1.

Pour obtenir les carbures aliphatiques nitrés en 2, il suffit d'employer le nitroéthane à la place du nitrométhane. Pour les composés nitrés en 3, on se servira du nitropropane, etc. Ces premiers termes peuvent être préparés par la méthode d'Auger que nous avons employée pour la préparation du nitrométhane nécessaire à nos expériences.

On peut donc par cette méthode d'hydrogénation sélective d'une chaîne nitroéthylénique préparer facilement tous les composés dans la série aliphatique ou la série cyclique, possédant un groupe NO₂ à une place donnée de la chaîne, même de poids moléculaire élevé, purs sans mélange d'isomères.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Principalement MEYER, *Ann.*, 1874, 171, 1; 1875, 176, 88; 1876, 180, 14; *Ber.*, 1875, 8, 30, 1887, 20, 531. — MEYER et GÖTTING, *Ann.*, 1888, 243, 104.
- (2) REYNOLDS et ADKIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 279.
- (3) KAUFLEDER et POMERANZ, *Monatsh.*, 101, 22, 492.
- (4) SCHRINER et YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 3332.
- (5) RAY et NEOGI *J. Chem. Soc. London*, 1906, 89, 1900.
- (6) PANCHANON et NEOGI, *J. Chem. Soc. London*, 1914, 105, 2371.
- (8) Wilhelm STEINKOPF, *Ber.*, 1908, 41, III, 4467. — Georg KIRCHHOFF,

Ber., 1909, 42, 111, 3438. — AUOËR, *Bull.*, (3), 23, 333. — WAHL, *Bull.*, 1909, (4), 5, 180, etc.

(9) H. CERF DE MAUNY, *Bull.*, 1937, (5), 4, 1451.

(10) HENRY, *C. R.*, 120, 1268; *C. R.*, 121, 212. — *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 3, 33, 412.

(11) BOUVEAULT et WAHL, *Bull.*, (3), 29, 644.

(12) Krich SCHMIDT et Rudolf WILDENKORF, *Ber.*, 1919, 52, 389 et *Ber.*, 1922, 55, 316.

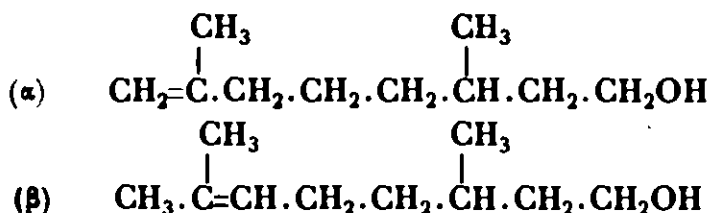
(Travail effectué au Laboratoire des Travaux pratiques de chimie du P. C. B. avec les crédits de la Caisse nationale de la recherche scientifique.)

N° 10. — Sur le citronnellol lévogyre; par J. DŒUVRE.

(13.6.1939.)

A partir du mélange extrait, par simple saponification, de l'essence de géranium Bourbon et comprenant le *l*-citronnellol et le géraniol, il a été possible, sans provoquer d'isomérisation, d'isoler ce premier alcool par la série d'opérations suivante : déshydrogénation catalytique sur le cuivre, séparation des aldéhydes formés, puis réduction, à l'aide d'un alcoolate chloromagnésien, du citronnellal. L'alcool lévogyre obtenu correspond exclusivement à la forme isopropylidénique : le diméthyl-3-7 octène-6 ol, et représente le véritable antipode optique du *d*-citronnellol résultant de la réduction de l'aldéhyde naturel.

Am cours de la dernière décade, la mise en jeu de méthodes chimiques (ozonolyse) et de méthodes physico-chimiques (effet Raman, dispersion rotatoire) a permis d'apporter une notable contribution à la connaissance quelque peu incertaine de la constitution du citronnellol et du rhodinol. Il restait néanmoins à isoler le *l*-citronnellol dont l'obtention à l'état structural unique ne semblait pas avoir été signalée de façon précise : nous avons voulu combler cette lacune en préparant le composé lévogyre, le diméthyl-3.7 octène-6 ol, comprenant seulement le corps de forme isopropylidénique β , à l'exclusion du composé de forme isomérique α présentant un groupe méthylénique terminal. Nous rappelons d'ailleurs qu'aucune forme active ou inactive de cet isomère α n'a été séparée, ni même préparée avec une concentration avancée :



Le *l*-citronnellol existe dans les essences de géranium et de rose où il accompagne le géraniol ; la séparation de ces deux alcools,

impraticable par distillation fractionnée, se réalise par des voies chimiques consistant dans la plupart des cas à détruire le géraniol : le chlorure de benzoyle (1 à 5), par exemple, employé à cet effet provoque en outre une isomérisation partielle de la forme β du citronnellol en la forme α . Puisque le milieu acide se montre défavorable pour maintenir le citronnellol sous sa forme primitive β , nous avons été amené à conduire nos essais d'isolement de cet alcool en utilisant un milieu alcalin ou neutre.

Nous avons employé comme matière première l'essence de géranium Bourbon n'ayant subi aucun traitement acide; elle nous a conduit, après saponification et rectification, au produit, désigné dans le commerce sous le nom de rhodinol, qui est un mélange formé principalement de *l*-citronnellol et de géraniol.

Pour essayer d'isoler le citronnellol à partir de ce mélange, nous avons fait appel à l'action réductrice du sodium, dans l'ammoniac liquide, qui réduit le géraniol et laisse intact l'autre alcool; cette méthode, proposée naguère par Chablay (6), ne nous a pas donné de bons résultats; la réduction se montre partielle à chaque opération et tend à s'atténuer, de sorte que l'élimination totale du géraniol apparaît comme devant être très laborieuse si ce n'est impossible.

Devant cet insuccès nous avons adopté une méthode détournée : le mélange citronnellol-géraniol est déshydrogéné catalytiquement sur le cuivre, les aldéhydes formés sont alors séparables par rectification, et la réduction, à l'aide du composé C_7H_5OMgCl , du citronnellal isolé engendre le *l*-citronnellol. Des expériences antérieures avaient montré qu'une telle déshydrogénation (1 et 2) n'entraîne pas, dans cette série citronnellique, d'isomérisation sensible entre les formes α et β , et qu'il en est de même dans la réduction (4 et 5) à l'aide d'un alcoolate halogénomagnésien : nous étions autorisé à penser que, malgré ces deux transformations, nous conserverions au citronnellol sa forme primitive.

Le *l*-citronnellol obtenu ne présente qu'une seule double liaison éthylénique, et est par suite dépourvu de géraniol. Sa structure a été déterminée par ozonolyse : la formation d'acétone traduit la présence du groupe isopropylidénique; le dosage du groupement méthylénique terminal (indice de la forme α) indique une teneur inférieure à 10/0, et même dans le cas de l'allophanate une proportion non décelable. L'alcool isolé correspond, à raison de 99 0/0 au moins, au diméthyl-3.7 octène-6 ol représentant la véritable forme citronnellique β . Le produit que nous avons préparé est assez fortement racémisé; son activité optique — pour la raie jaune, $[\alpha]_{578}$ est à peine supérieure à 2° — se montre notablement moindre que celle qui est observée ($[\alpha]_{578}$ supérieur à 4°) dans le

(1) GRIGNARD et DEUVRE, C. R., 1928, 187, 270, 330; Bull. Soc. Chim., 1929, 45, 809.

(2) DEUVRE, Bull. Soc. Chim., 1929, 45, 1098.

(3) DEUVRE, Les Parfums de France, 1934, 12, 197.

(4) NAVES, BRUS et ALLARD, C. R., 1935, 200, 1112.

(5) DEUVRE, Bull. Soc. Chim., 1936, 3, 612.

(6) CHABLAY, Ann. Chim., 1917, 8, 145.

composé dextrogyre provenant de la réduction du *d*-citronnellal de forme essentiellement β , ainsi que dans les mélanges lévogyres des formes α et β issues du traitement de l'essence de rose par le chlorure de benzoyle.

Nous avons affaire au véritable antipode optique du *d*-citronnellol comme le confirme l'égalité de la dispersion rotatoire. Et si cette égalité persiste en outre dans les mélanges des formes α et β , cela ne constitue en aucune façon un fait anormal : pour trouver, auprès de deux composés optiquement actifs, une même structure, l'égalité de la dispersion rotatoire est une condition nécessaire mais non suffisante. Il faut remarquer d'ailleurs que dans ces alcools la double liaison, éloignée de l'atome de carbone asymétrique, exerce une action optique très affaiblie, et il s'ensuit une différenciation à peine sensible.

A l'aide de la dispersion rotatoire, Lagneau (7) a tiré, relativement à la structure de ces alcools, un certain nombre de conclusions auxquelles nous ne pouvons souscrire; il n'a pas tenu compte des remarques précédentes, ni pris en considération l'action isomérisante du chlorure de benzoyle : il en a déduit à tort que l'alcool dextrogyre de forme β est l'inverse optique du mélange des formes isomères α et β provenant de l'essence de rose; d'autre part, nous paraît surprenante son affirmation qui fait de l'alcool, $C_{10}H_{20}O$, présent dans l'essence de géranium un alcool différent du citronnellol, ce résultat ne serait-il pas attribuable au fait que l'étude aurait été conduite sur un produit naturel non purifié?

Nous sommes amené à conclure que le *l*-citronnellol contenu dans l'essence de géranium Bourbon — et probablement celui de l'essence de rose — est formé exclusivement par le corps à structure isopropyldénique; existe-t-il en même temps une petite quantité de l'alcool à forme méthylénique? nous ne pouvons répondre d'une façon absolument certaine : les traitements effectués pourraient éventuellement — mais dans une faible mesure — entraîner une modification de structure, et surtout disperser ce dernier isomère peu abondant; d'autre part, l'application directe de l'ozonolyse sur l'alcool non purifié par l'intermédiaire d'un composé cristallisé comporte une petite marge d'incertitude.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le rhodinol (8) provenant de l'essence de géranium Bourbon indique : Eb_{12} : 112-113° ; c'est un mélange formé principalement par 50 0/0 de citronnellol et 50 0/0 de géraninol, comme le montre la mesure de l'indice de non saturation, faite par le mélange : bromure + bromate, en milieu acide et en présence de CCl_4 , avec une durée de contact de deux heures (3); il se colore en bleu par le brome chloroformique (9).

(7) LAGNEAU, *C. R.*, 1934, 198, 166 ; *Ann. Fals. et Fraudes*, 1934, 27, 134.

(8) Cet échantillon nous a été obligeamment offert par la maison L. Givaudan et Cie de Paris.

(9) SABETAY, *Ann. Chim. anal.*, 1933, 15, 194.

L'essai d'élimination du géraniol, à l'aide du sodium dans l'ammoniac liquide, a été conduit de la manière suivante : dans 100 cm³ de NH₃ liquide + 4 g. de Na on ajoute le mélange de 20 g. de rhodinol et de 20 g. d'alcool absolu ; après quatre opérations répétées sur le produit récupéré, la teneur en alcool C₁₀H₁₈O était encore de 25 0/0, et on observait un fort ralentissement de la réduction de sorte que nous n'avons pas poursuivi plus loin.

La déshydrogénation catalytique, selon Bouveault, du mélange géraniol-citronnellol a été réalisée sur le cuivre, à une température de 220°, sous une pression de 30 mm., comme nous l'avions antérieurement fait (10). Par un essai témoin effectué sur du géraniol pur, nous nous sommes assuré qu'il n'y avait pas formation de citronnellal. A partir de 100 g. du mélange géraniol-citronnellol, nous avons obtenu, avec un catalyseur neuf, 30 g. de citronnellal dont l'isolement, par rectification sous pression réduite, devient possible par suite de l'écart de son point d'ébullition par rapport à celui du citral et à ceux des alcools primitifs.

l-Citronnellal. — Cet aldéhyde possède une odeur plus douce que celle du composé dextrogyre ; il présente les constantes ci-après :

Eb ₁₀ : 86-87° corr.	$d_4^{17} = 0,834$	$n_D^{17} = 1,4481$	$n_D^{17} = 1,4489$	$n_F^{17} = 1,4537$
		C	D	F
R. M. observée.....		48,12	48,39	49,02
R. M. calculée.....		47,67	47,92	48,51
	$[\alpha]_D^{25} = - 6°,21$	$[\alpha]_D^{25} = - 7°,14$	$[\alpha]_D^{25} = - 15°,12$	

Cet aldéhyde est assez fortement racémisé : son antipode optique (11) montre $[\alpha]_D^{25} = + 13°,55$: et nous indiquons les valeurs trouvées par les rapports de dispersion :

	Aldéhyde lévogyre	Aldéhyde dextrogyre	
		Dœuvre (11)	Naves (4)
$\frac{\alpha^{436}}{\alpha^{546}} \dots$	2,12	2,20	2,15
$\frac{\alpha^{436}}{\alpha^{578}} \dots$	2,44	2,59	2,52

Nous pensons que les écarts observés entre les inverses optiques sont imputables en grande partie au fait que nous n'avons pas purifié le corps lévogyre, à l'aide de SO₃NaH, afin d'éviter toute isomérisation possible sous l'influence de ce milieu acide : l'indice de carbonyle était satisfaisant et atteignait 96 0/0 par l'emploi du chlorhydrate d'hydroxylamine et du bleu de bromophénol. Il conduit à une dinitro-2.4-phénylhydrazone jaune orangé (dans l'alcool) qui fond à 78-79°, tandis que le même composé cristallisé de l'aldéhyde dextrogyre fond à 78° (12).

Nous avons reconnu antérieurement (10) qu'un tel aldéhyde

(10) GEIGNARD et DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 821, 1104.

(11) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 592.

(12) ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 2958. — BRADY, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 756. — GRUNDMANN, *Ann.*, 1936, 524, 31.

obtenu par déshydrogénation est formé par un corps de forme isopropylidénique, le diméthyl-3.7 octène-6 al, puisque dans sa semicarbazone (F. 80°) le dosage (3) du groupement méthylénique terminal indique une teneur inférieure à 2 0/0.

l-Citronnellol. — La réduction de l'aldéhyde citronnellique est faite à l'aide de l'alcoolate C_2H_5OMgCl , selon Meerwein et Schmidt (13) : à 1/20 de mol.-g. de l'organomagnésien, nC_4H_9MgCl , on ajoute 50 cm³ d'alcool absolu, puis, en deux fractions égales à trois heures d'intervalle, le mélange comprenant au total 35 g. de citronnellal et 125 cm³ d'alcool absolu; à partir de la première addition on chauffe à légère ébullition qui est maintenue pendant 8 heures, tandis qu'on entraîne par un léger courant d'hydrogène ses l'éthanal prenant naissance. A la rectification on recueille du citronnellal non réduit en petite quantité, l'alcool attendu et une notable proportion (16 g.) de produit visqueux, $Eb_1 > 110^\circ$; après plusieurs distillations sous pression réduite, on isole le citronnellol (15 g.) qui se présente comme un liquide d'odeur rosée très agréable, ne recolorant pas le réactif de Schiff donc dépourvu d'aldéhyde et ne donnant pas de coloration bleue avec le brome et le chloroforme.

Le *l-citronnellol* possède les constantes ci-après :

Eb_{18} : 108-109° corr. $d_4^{18} = 0,859$ $n_D^{18} = 1,4539$ $n_D^{18} = 1,4576$ $n_F^{18} = 1,4633$
tension superficielle (14), $\gamma_{17} = 29,2$ dyn./cm. ; d'où parachor observé = 422 ; parachor
calculé (incrément de Sugden et OH = 30,4) = 426.

$$[\alpha]_D^{78} = -2,15 \quad [\alpha]_D^{546} = -2,40 \quad [\alpha]_D^{436} = -4,38$$

Nous avons résumé dans le tableau ci-après les différentes valeurs des rapports de dispersion rotatoire :

	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}}$		
<i>l</i> - Citronnellol (ess. de géranium).....	2,03	1,82		
<i>d</i> - Citronnellol (ess. de citronnelle), Lagneau (7)	2,04	1,76		
Mélange d'isomères résultant de l'action du chlorure de benzoyle	ess. de	<i>l</i> - Citronnellol-rhodinol, Lagneau (7)...	2,03	1,78
	rose	— — — — — Dœuvre (3)...	2,04	1,82
	ess. de	<i>l</i> - Citronnellol-rhodinol, Angla (15)...	1,96	
	géranium	— — — — — Dœuvre (3)...	2,04	1,82
	ess. de citronnelle	<i>d</i> - Citronnellol-rhodinol, Angla (15)....	2,00	

L'examen chimique du *l-citronnellol* a montré : *a*) un indice de non saturation de 101 0/0, à l'aide du mélange bromure + bromate et avec une durée de contact de 45 minutes; *b*) un indice d'hydroxyle de 99,4 0/0 par acétylation. L'obtention du *p*-xényluréthane à l'état cristallisé n'a pas réussi. L'allophanate, au contraire, se prépare aisément, après deux cristallisations dans de la ligroïne, $Eb.$: 45-60°, sous forme cristalline fondant à 106-107° corr.; et ce point de fusion ne subit pas de dépression par mélange :

1° Avec l'allophanate (F. 105-106°) du *d-citronnellol*, composé à

(13) MEERWEIN et SCHMIDT, *Ann.*, 1925, 444, 221.

(14) Mesurée par pesée des gouttes et avec le benzène comme corps de référence.

(15) ANOLA, *C. R.*, 1984, 198, 2241.

forme essentiellement β (essai n° 32 de la référence 5); provenant de la réduction du citronnellal.

2° Avec l'allophanate (F. 105-106°) du *l*-rhodinol de Barbier et Bouveault qui est un mélange d'isomères (essai n° 38 de la référence 5).

L'ozonolyse du *l*-citronnellol et celle de l'allophanate conduisent, après hydrolyse et distillation, à de l'acétone qui est mise en évidence par la coloration violette formée par l'action du mélange : ClNH_4 , NH_4OH , nitroprussiate de sodium (16); et par précipité d'iodoforme engendré par $\text{NH}_4\text{OH} + \text{iode}$.

La détermination du groupement méthylénique terminal, c'est-à-dire la proportion de la forme α , a été faite par ozonolyse (5), en dosant le méthanal formé dans les conditions suivantes : on opère sur une solution d'acétate d'éthyle et d'acide acétique, telle que 1 cm^3 contienne $1/5 \cdot 10^{-3}$ mol.-g. de la substance étudiée, et on maintient, après la fin du barbotage de l'ozone, en contact pendant 10 minutes; on observe avec l'alcool libre l'apparition d'une coloration violacée dont l'intensité équivaut à la présence de 1 0/0 de méthanal, et avec l'allophanate on ne perçoit aucune coloration.

N° 11. — Les indicateurs d'oxydo-réduction en analyse qualitative. Utilisation de la diméthylglyoxime ferreuse; par Gaston CHARLOT.

(15.6.1939.)

La diméthylglyoxime ferreuse est décolorée en milieu ammoniacal par certains oxydants. On peut déceler ainsi le ferricyanure en présence de ferrocyanure, le periodate et l'hypoiodite en présence d'iodate, le persulfate, etc. La limite de sensibilité peut atteindre 10^{-7} à 10^{-8} g. par centimètre cube.

La diméthylglyoxime ferreuse préalablement oxydée est recolorée en milieu ammoniacal par un certain nombre de réducteurs. On peut caractériser ainsi l'hydrosulfite, le sulfure en présence de sulfite et thiosulfate. La réaction peut aussi être utilisée pour rechercher des cations : Ce^{+++} , Sn^{++} , VO^{++} .

Ces propriétés sont appliquées au dosage de petites quantités de sulfure et de ferricyanure.

Les propriétés oxydantes ou réductrices des ions peuvent être mises en évidence d'une façon très sensible au moyen d'indicateurs d'oxydo-réduction appropriés. On peut, en employant des indicateurs variés, en agissant sur le p_{H} de la solution et aussi en utilisant la formation de complexes, rendre spécifiques les propriétés oxydo-réductrices de certains ions.

Réactions déjà utilisées ()*. — De nombreuses réactions utilisées en analyse qualitative emploient des indicateurs d'oxydo-réduction ou des composés colorés qui jouent le même rôle.

La diphenylamine est oxydée en donnant une coloration allant du bleu au vert, par de nombreux ions en milieu acide : NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, MnO_4^- , VO_3^- , MoO_4^{--} , Mn^{++++} , Fe^{+++} , les peroxydes, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---} + \text{Zn}^{++}$, etc.

Mêmes résultats avec la diphenylbenzidine produit intermédiaire dans l'oxydation de la diphenylamine.

La benzidine est oxydée en milieu acétique seulement par certains oxydants énergiques : $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, MnO_4^- , ClO^- , BrO^- , IO^- , Mn^{++++} , Co^{+++} , Ce^{++++} , Tl^{+++} , Bi^{5+} , Pt^{++++} , Os^{8+} , Ir^{++++} , Ag^{++} , etc.

L'acide phosphomolybdique est réduit en donnant une coloration bleue par Tl^+ , V^{+++} , Sb^{+++} , Sn^{++} , etc. en milieu acide et par Ce^{+++} en milieu alcalin.

La cacothéline est réduite par Sn^{++} , Sb^{+++} , SO_3^{--} , SO_3^{--} , $\text{Fe}^{++} + \text{F}^-$, V^{+++} , etc.

Le bleu de Prusse, l'iode en présence d'empois d'amidon constituent aussi des indicateurs d'oxydo-réduction.

Indicateurs récents. — Nous nous sommes proposé de rechercher d'une façon plus systématique les cas où l'on peut avantageusement utiliser les indicateurs d'oxydo-réduction les plus sensibles l'o-phénanthroline ferreuse (1) et la diméthylglyoxime ferreuse (2).

L'o-phénanthroline ferreuse vire à + 1,20 v. pour p_{H} 0. Dans ces conditions, seulement les oxydants très énergiques MnO_4^- , Ce^{++++} , Cl_2 , l'oxydant en faisant passer la couleur du rouge au bien pâle. La coloration de la phénanthroline ferreuse est encore sensible pour 10^{-8} g. de fer par centimètre cube ; son utilisation pour rechercher MnO_4^- et Ce^{++++} permettra d'atteindre cette sensibilité. Nous avons indiqué précédemment l'emploi de l'o-phénanthroline ferreuse pour la recherche du cérium (3).

Le complexe diméthylglyoxime ferreuse-ammoniacale est utilisable de p_{H} 6 à p_{H} 10. Il vire du rouge à l'incolore à + 0,25 v. La coloration est encore sensible avec 10^{-7} — 10^{-8} g. de fer par centimètre cube. Nous allons étudier dans quels cas on peut l'utiliser avantageusement en analyse qualitative.

Préparation des indicateurs.

1. *Diméthylglyoxime ferreuse ammoniacale (*)*. — Mélanger dans un tube à essais une goutte de solution de sulfate ferreux N/10, une

(*) Nous ne pouvons ici indiquer la bibliographie concernant ces réactions. Nous renvoyons le lecteur aux deux ouvrages suivants : F. Feigl « Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen » — « Table des réactifs pour l'analyse minérale » de la Commission de l'Union Internationale de Chimie 1938.

(*) J'ai indiqué (2), d'après Feigl (4), que le composé rouge de diméthylglyoxime ferreuse a une constitution analogue à celle de la diméthylglyoxime de nickel. Il n'en est rien. Le complexe contient, des molécules NH_3 ; voir Tschugaeff (5).

dizaine de gouttes de diméthylglyoxime en solution alcoolique à 10/0 et un peu d'ammoniaque. Diluer à 10 cm³ environ. La solution s'oxyde lentement à l'air.

2. *Diméthylglyoxime ferreuse oxydée.* — Si l'on mélange de la diméthylglyoxime et du fer ferrique, le complexe obtenu est difficilement réductible en milieu ammoniacal à l'état de glyoxime ferreuse rouge. La réduction n'est obtenue qu'avec des réducteurs très énergiques tels les hydrosulfites.

Si, au contraire, on part de la diméthylglyoxime ferreuse et qu'on l'oxyde juste à disparition de la coloration rouge, on obtient un complexe qui ne précipite plus par l'ammoniaque et qui est facilement réductible. Les sulfures très dilués, par exemple, réduisent cet indicateur alors qu'ils n'agissent pas sur la diméthylglyoxime ferrique. On a donc par oxydation de la diméthylglyoxime ferreuse un réactif différent de la diméthylglyoxime ferrique.

Il est remarquable qu'avec l'o-phénantroline ferreuse on observe des phénomènes analogues. Blau (6) a montré que l'oxydation de l'o-phénantroline ferreuse rouge $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{++}$ donne $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{+++}$ bleu facilement réductible et que si l'on part de phénantroline et de fer ferrique on a un complexe non réductible. Le produit de l'oxydation de la phénanthroline ferreuse a été appelé par Blau o-phénanthroline- ψ -ferrique afin de marquer la différence avec la phénanthroline ferrique.

Préparation du réactif. — La diméthylglyoxime ferreuse aminée sera oxydée juste à disparition de la couleur rouge soit par le ferricyanure de potassium, soit par un courant d'air, soit simplement en laissant le réactif à l'air. On obtient ainsi une solution brune en milieu concentré. Ce réactif se conserve quelques jours à l'air.

Recherche des ions. — Les réactions seront toutes effectuées en milieu ammoniacal. L'addition de soude détruit le complexe coloré, l'acidification le décolore. Pour rester dans les limites du p_H convenables nous opérerons en milieu tamponné au point de vue du p_H , en présence d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium à molécules égales : 80 cm³ HONH₄ concentrée pour 50 g. de Cl NH₄ par litre. Ce procédé évitera les neutralisations.

On pourra faire l'essai de la façon suivante. Dans un tube à essais, placer un peu de solution tampon puis goutte à goutte de la diméthylglyoxime ferreuse pour colorer la solution ; enfin ajouter goutte à goutte en agitant la solution à examiner. On observe la décoloration en présence de l'un des oxydants indiqués.

Ces réactions étant très sensibles, on peut les utiliser en suivant la technique semi-microchimique.

Anions.

Anions oxydants en milieu ammoniacal. — Les principaux anions oxydants en milieu ammoniacal sont : MnO₄⁻, ClO⁻, BrO⁻, IO⁻, S₂O₈⁻⁻, IO₄⁻, Fe (CN)₆⁻⁻⁻. Les potentiels normaux correspondants varient de + 0,70 v. à + 0,48 v. Ils décolorent la diméthylglyoxime ferreuse.

ClO_3^- , VO_3^- , IO_3^- , BrO_3^- , AsO_4^{---} , ClO_4^- ne sont pas ou sont peu oxydants en milieu ammoniacal. Ils n'agissent pas sur l'indicateur.

Permanganates. — On peut déceler dans 10 cm^3 , une goutte de MnO_4^- N/10.000 soit 10^{-8} g. par centimètre cube. Cette concentration est insuffisante pour que la teinte du permanganate soit perceptible même sous une grande épaisseur. La limite de sensibilité est la même que celle de la diméthylglyoxime ferreuse car la réaction d'oxydation est quantitative.

La limite de sensibilité est la même que celle des réactions les plus sensibles qui servent à déceler MnO_4^- , par exemple l'oxydation de la benzidine en milieu acide (7).

Iode. — L'iode en milieu alcalin agit comme les hypoiodites ($\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^+ + \text{I}^-$). L'iode et les hypoiodites peuvent être décelés par oxydation de la diméthylglyoxime ferreuse jusqu'à la concentration de une goutte N/1.000 dans 10 cm^3 . Les iodates ne gênent pas. Les periodates donnent la même réaction. L'essai est utile pour la recherche des hypoiodites en présence d'iodates, mais son application est limitée car les hypoiodites sont peu stables.

Parmi les réactions connues, une seule répond au même but : c'est la réaction de coloration de $(\text{HO})_2\text{Mg}$ par les hypoiodites qui permet de déceler $5 \cdot 10^{-6}$ g. par centimètre cube (8). Ici on peut déceler $5 \cdot 10^{-7}$ mais la réaction est moins spécifique.

Periodates. — Limite de sensibilité : une goutte N/50 dans 10 cm^3 . On peut ainsi rechercher les periodates en présence d'iodate, chlorate, bromate.

Pour rechercher IO_4^- en présence de IO_3^- une seule réaction est décrite (4). Elle consiste à oxyder Mn^{++} et à mettre ensuite en évidence le pouvoir oxydant du peroxyde de manganèse au moyen du tétraméthyl-diaminodiphénylméthane, ce qui permet de déceler 0,1 mg. par 10 cm^3 . Ici même sensibilité et à peu près mêmes ions gênants ; la réaction est cependant plus pratique.

Ferricyanures. — Limite de sensibilité ; une goutte de ferricyanure N/1.000 dans 10 cm^3 de solution soit 10^{-6} g. par centimètre cube. On peut déceler une partie de ferricyanure dans 10.000 de ferrocyanure soit 0,01 0/0. On constate ainsi que les solutions de ferrocyanure contiennent presque toujours du ferricyanure, on peut le réduire très rapidement en tiédissant en présence de poudre de zinc.

A notre connaissance deux réactions sont indiquées pour la recherche du ferricyanure en présence de ferrocyanure. Toutes deux utilisent l'oxydation de composés qui peuvent être considérés comme des indicateurs d'oxydo-réduction : le carmin d'indigo (11) et le chlorhydrate de benzidine (12). Ces réactions sont moins spécifiques que la réaction ci-dessus car on les utilise en milieu acide ; un grand nombre d'ions sont alors oxydants.

Persulfates. — Limite de sensibilité : une goutte N/50 par 10 cm^3 soit $4 \cdot 10^{-6}$ g. par centimètre cube.

La réaction indiquée par Monnier (13), oxydation de la benzidine acétique, a à peu près la même sensibilité et les mêmes incompa-

tibilités. L'essai au 2-7 diaminofluorène (14) est plus sensible mais le réactif est peu abordable.

Hypochlorite, hypobromite. — Ces deux oxydants agissent sur l'ammoniaque et d'ailleurs la réaction n'a pas d'intérêt, car de nombreuses et bonnes réactions sont décrites.

D'autres composés moins oxydants décolorent lentement la glyoxime ferreuse : H_2O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$.

Anions réducteurs en milieu alcalin. — L'indicateur utilisé sera la diméthylglyoxime ferreuse oxydée. On amène la solution vers p_{H} 9 à 10 au moyen de $\text{HO NH}_4 + \text{ClNH}_4$. On y fait tomber quelques gouttes du réactif N/50. La coloration rouge de la diméthylglyoxime ferreuse apparaît en présence des réducteurs suivants : hydrosulfite, sulfure. Les cyanures, iodures, phosphites, hypophosphites, sulfites, thiosulfates, l'aldéhyde formique ne gênent pas dans ces conditions. L'hydrazine et l'hydroxylamine colorent lentement le réactif.

Hydrosulfites. — Limite de sensibilité : 0,1 mg. pour 10 cm^3 de solution.

Si on part de diméthylglyoxime ferrique, la couleur rouge apparaît encore mais la sensibilité est 10 fois moins grande.

On peut ainsi rechercher les hydrosulfites en présence de sulfites, thiosulfates, et d'aldéhyde formique,

Sulfures. — Limite de sensibilité : une goutte N/1.000 dans 10 cm^3 soit 10^{-7} g. par centimètre cube. Sulfites et thiosulfates ne gênent pas.

La réaction est 10 fois plus sensible que l'essai au nitroprussiate (15). Seule la réaction avec l'azide de sodium et l'iode (16) est plus sensible ; mais cette dernière est moins spécifique : SCN^- , S_2O_3 , SnO_6^{--} donnent la même chose.

Cations.

Cations oxydants en milieu alcalin. — Les principaux cations qui oxydent la diméthylglyoxime ferreuse en milieu ammoniacal sont : Au^{+++} et Au^+ , Pt^{4+} et les métaux de la mine du platine à leur valence supérieure, Hg^{++} , Tl^{+++} , $\text{Cu}^{++} + \text{CN}^-$, Cu^{++} , Ag^+ ces deux derniers plus lentement. Dans la plupart des cas, la réaction avec la glyoxime ferreuse ne présente pas d'avantages sur les méthodes connues.

Cations réducteurs en milieu alcalin. — Parmi les ions courants relativement stables à l'air, citons Ce^{+++} , Sn^{++} , VO^{++} . Ils recolorent en rose la diméthylglyoxime ferreuse oxydée. Fe^{++} gêne si le réactif contient un excès de diméthylglyoxime. D'autres ions courants peuvent aussi agir comme réducteurs ; ainsi Mn^{++} en présence de composés qui complexent Mn^{3+} ou Mn^{4+} par exemple l'ion tartrique. Co^{++} peut gêner, particulièrement en présence de composés qui complexent Co^{+++} , exemple CN^- .

Cérium. — Limite de sensibilité : une goutte de Ce^{+++} N/500 pour 10 cm^3 de solution soit $5 \cdot 10^{-6}$ g. par centimètre cube. On peut déceler ainsi une partie de Ce^{+++} en présence de 1.000 parties de Ce^{4+} .

Cette réaction ainsi que celle de Ce^{++} avec l'o-phénanthroline ferreuse en milieu acide sont plus avantageuses que les méthodes habituelles. La coloration avec l'eau oxygénée (17) est moins sensible et moins spécifique. La réaction avec la quinalizarine (18) est moins spécifique.

Étain. — Sn^{++} réduit aussi le réactif en donnant à forte concentration un précipité de $(HO)_4Sn$ que l'on peut éviter en ajoutant du pyrophosphate de sodium. Limite de sensibilité : une goutte N/50 dans 10 cm³ soit 10⁻⁵ g. par centimètre cube.

La réaction est peu différente de celle de Feigl (19). L'auteur réduit Fe^{+++} en milieu acide et il met en évidence Fe^{++} formé au moyen de la diméthylglyoxime en milieu ammoniacal. Mais de nombreux corps sont réducteurs en milieu acide et la réaction est ainsi moins spécifique.

Signalons encore la réaction de réduction de Cl_2Hg en présence d'aniline (20) qui est moins sensible. La réaction de précipitation par la thionalide (21) est plus sensible mais moins spécifique. Enfin la réaction de réduction du phosphomolybdate (22) et la réduction de la cacothéline (23) ont la même sensibilité mais de nombreux corps réducteurs en milieu acide agissent de même.

Vanadium. — VO^{++} réduit le réactif. Limite de sensibilité $5 \cdot 10^{-7}$.

Aucune réaction du vanadium n'atteint cette sensibilité. La réaction à l'eau oxygénée (24) est 100 fois moins sensible et elle est gênée par le cérium (comme ici), mais aussi par MoO_4^{--} , $Cr_2O_7^{--}$, I^- , Br^- . La réduction de la cacothéline est moins sensible et moins spécifique (25).

Ephraïm puis Feigl (4) recommandent la réduction de Fe^{+++} en milieu acide, comme avec Sn^{++} : Fe^{++} est ensuite mis en évidence par la diméthylglyoxime en milieu ammoniacal. La réaction est ici plus spécifique comme nous l'avons indiqué plus haut.

Pour rechercher le vanadium à l'état de V^{5+} , il est recommandable de suivre le mode opératoire indiqué par Ephraïm (4) qui consiste à chauffer le vanadate avec ClH concentré pour réduire le vanadium à l'état de VO^{++} .

Colorimétrie des sulfures.

La réaction décrite pour les sulfures peut être utilisée pour un dosage colorimétrique.

A une goutte de sulfate ferreux N/10, ajouter 10 gouttes de diméthylglyoxime en solution alcoolique saturée. Ajouter 10 cm³ du mélange tampon $HONH_4 + ClNH_4$ utilisé précédemment, puis décolorer juste par du ferricyanure environ N/1.000. Diviser la solution exactement en deux, ajouter du benzène dans chaque éprouvette pour former une couche d'environ un centimètre à la surface de liquide afin de le protéger contre l'oxydation par l'air. Ajouter d'une part la solution à analyser, d'autre part une solution étalon de sulfure de sodium N/1.000 contenue dans une microburette jusqu'à égalité de teinte à égalité de volume.

Le dosage est possible pour des teneurs en S^{--} de 0,1 mg. à 10 mg. par litre à 0,1 mg. près.

Au-dessus de ces teneurs, on peut effectuer le titrage par le ferri-cyanure (26).

Dosage de petites quantités de ferricyanure.

Un solution de diméthylglyoxime ferreuse est divisée en deux portions égales que l'on protège de l'oxydation par l'air au moyen d'une couche de benzène. Faire tomber d'une part la solution à titrer jusqu'à décoloration ; d'autre part, effectuer la même opération avec une solution étalon de ferricyanure N/1.000.

On peut ainsi doser le ferricyanure aux concentrations suivantes : 2 à 200 mg. par litre à 1 mg. près. 10.000 parties de ferrocyannure pour une de ferricyanure ne gênent pas.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. H. WALDEN, L. P. HAMMETT et R. P. CHAPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2.649.
- (2) G. CHARLOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 970.
- (3) G. CHARLOT, *Bail. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1126.
- (4) F. FEIGL, « Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen » 1935.
- (5) L. TSCHUGAEFF et B. ORELKIN, *Z. anorg. Chem.*, 1914, 89, 401.
- (6) BLAU, *Monatsh.* 1898, 19, 647.
- (7) R. C. STRATTON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1932, 4, 2.
- (8) S. AUOUSTI, *Mikrochemie*, 1935, 17, 113. — DENIGÈS, *Précis de Chimie Analytique*,
- (11) I. M. KORENMAN, *Z. anal. Chem.*, 1935, 101, 417.
- (12) CHAMOT et MASON, *Handbook of Chemical Microscopy II*, 1931.
- (13) MONNIER, *Ann. Chim. Anal.*, 1916, 20, 237.
- (14) J. SCHMIDT et W. HINDERER, *Ber.*, 1932, 65, 87.
- (15) H. KRAL, *Z. anal. Chem.*, 1897, 36, 696, voir (4).
- (16) F. RASCHIG, *Ber.*, 1915, 48, 2088. — F. FEIGL, *Z. anat. Chem.*, 1928, 74, 369. — L. METZ *Z. anal. Chem.*, 1929, 76, 347.
- (17) LECOQ DE BOISEAUDRAN, *C. R.*, 1885, 100, 605. — J. LUKAS et A. JILEK, *Z. anal. Chem.*, 1929, 76, 340.
- (18) A. KOMAROWSKY et I. M. KORENMAN, *Z. anal. Chem.*, 1933, 94, 247.
- (19) F. FEIGL, *Chem. Z.*, 1919, 43, 861, voir (4).
- (20) A. TANANAEFF, *Z. anorg. Chem.*, 1924, 133, 872.
- (21) R. BERG et W. ROEBLING, *Angew. Chem.*, 1935, 48, 430.
- (22) F. FEIGL et F. NEUBER, *Z. anal. Chem.*, 1923, 62, 369.
- (23) G. GUTZIT, *Helv. Chim. Acta*, 1929, 12, 713. — J. LAIRD NEWELL, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1935, 7, 26.
- (24) G. WERTHER, *J. prakt. Chem.*, 1861, 83, 195. — J. MEYER et A. PAW-LETTA, *Z. anal. Chem.*, 1926, 69, 15.
- (25) F. EPHRAIM, *Helv. Chim. Acta*, 1931, 14, 1266.
- (26) G. CHARLOT, *Bail. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1447.

(Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole de
Physique et de Chimie Industrielles.)

N° 12. — Sur les sels complexes de cobalt-III avec la diméthylglyoxime ; par A. ABLOV.

(17.6.1939.)

Dans le présent mémoire l'auteur a étudié l'action de différentes amines, dérivés monosubstitués d'aniline, sur le mélange de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime en présence de l'air. En faisant agir 2 molécules d'amine dans ce mélange, toutes les amines étudiées donnent naissance aux sels non électrolytes du type $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{NR})\text{Cl}]$.

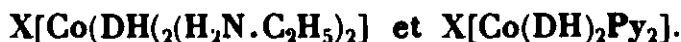
En faisant agir 3 ou plusieurs molécules de base dans le mélange, on obtient des sels électrolytes du type $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{NR})_2]$. La formation de ces deux types de sels a lieu probablement par substitution d'un ou de deux atomes de chlore dans le sel de Feigl $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{DH})\text{Cl}]$ qui prend naissance transitoirement dans la solution. Les dérivés monosubstitués d'aniline pour lesquels la constante de dissociation est égale ou plus grande que $1 \cdot 10^{-12}$ peuvent se substituer à deux atomes de chlore dans le complexe. Les dérivés avec la constante de dissociation comprise entre $1 \cdot 10^{-14}$ et $1 \cdot 10^{-12}$ ne peuvent se substituer qu'à un seul atome de chlore. Les amines plus faibles ne peuvent jamais substituer l'atome de chlore dans ce complexe.

Tschugaeff (1) a obtenu en 1905 par action de la diméthylglyoxime sur le chlorure purpuréo-cobaltique des sels du type (I).



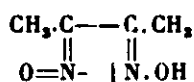
Plus tard (2) en faisant agir la diméthylglyoxime sur le chlorure purpuréo en présence d'acide acétique il a obtenu un autre type de sel (II), non électrolyte.

Dans le mémoire cité (2) cet auteur a décrit une autre méthode générale de préparation des sels de type (I), en faisant passer de l'air dans la solution de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime ajoutée d'une grande quantité d'ammoniaque ou d'amine organique (pyridine, éthylamine). Il a obtenu ainsi des sels



En 1907, Tschugaeff (3) a donné comme méthode générale de préparation de non électrolytes (II), la suivante : on mélange 1 molécule de chlorure de cobalt (resp. bromure, iodure) et 2 molécules de diméthylglyoxime en solution alcoolique avec 2 molécules de pyridine ou d'une autre amine et on fait passer de l'air dans ce mélange. Le non électrolyte se sépare presque quantitativement comme une substance cristalline, de couleur rouge jusqu'à rouge brun, insoluble dans les solvants organiques aussi bien que dans

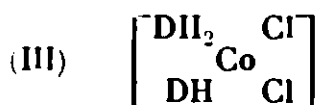
(*) DH_2 signifie la diméthylglyoxime et DH le reste



l'eau. Tschugaeff a montré que ces sels complexes contiennent du cobalt trivalent et sont en plus étroite liaison avec les amines de cobalt-III.

Feigl et Rubinstein (4) ont obtenu en évaporant une solution alcoolique de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime un sel vert, stable à l'air et auquel ils ont attribué la constitution d'un dérivé cobalteux et dont la formule est $\text{Co}(\text{DH}_2)_2\text{Cl}_2$.

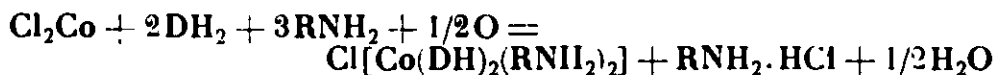
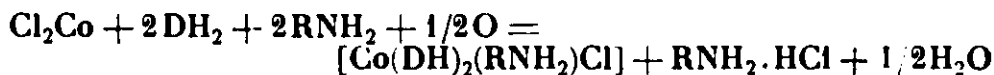
En évaporant une solution de chlorure de cobalt anhydre et de diméthylglyoxime dans l'acétone tout à fait anhydre, Thilo et Heilborn (5) ont obtenu un sel rouge, isomère avec le chlorure vert de Feigl, et qui est très instable à l'air. D. Sen et P. Ray (6) et Cambi et Coriselli (7) ont montré que cette isomérisation supposée n'existe pas en réalité. Le chlorure vert de Feigl est un dérivé de cobalt trivalent ayant la constitution (III).



Le chlorure rouge de Thilo contient réellement le cobalt divalent et s'obtient seulement en l'absence de l'air. Cambi a montré que par action de l'ammoniaque en excès sur le bromure vert de Feigl $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{DH})\text{Br}_2]$, ce sel se transforme en bromure de bis-diméthylglyoximo-diammine-cobalt-III, $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]$, identique au bromure décrit par Tschugaeff, tandis que par action de l'acétate d'ammonium sur le bromure de Feigl, celui-ci se transforme en bromure non électrolyte $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{Br}]$.

Beato et Brugger (8) en 1929 et Nakatsuka et Inuma (9) en 1936 ont obtenu des chlorures de forme $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2]$ en faisant barboter de l'air dans une dissolution alcoolique de chlorure de cobalt (1 mol.), 2 molécules de diméthylglyoxime et 4 molécules d'amine. Les amines suivantes ont été introduites dans ces complexes : ammoniaque, aniline, *o*-toluidine, *p*-toluidine, *m*-xylidine et deux naphtylaminés.

Les réactions de formation de ces deux séries de sels peuvent être représentées comme suit :



On voit que l'action de deux molécules d'amine sur le mélange d'une molécule de chlorure de cobalt et de deux molécules de diméthylglyoxime doit conduire à la formation du sel non électrolyte, tandis que par l'action de 3 molécules d'amine on aboutit à la formation de chlorure de bis-diméthylglyoximo-diammine-cobalt-III.

Dans le présent mémoire j'ai étudié l'action de différentes amines, dérivés monosubstitués d'aniline, sur le mélange de chlorure de cobalt (1 mol.) et de diméthylglyoxime (2 mol.) en présence de l'air.

TABLEAU **.

Constantes de dissociation $k \cdot 10^{12}$ des amines dans l'eau.

Aniline à 25°.....	540; 520; 400	<i>m</i> -chloraniline à 10°... 6,6
<i>o</i> -toluidine à 25°.....	330; 350; 73	<i>p</i> -chloraniline à 25°.... 149; 12
<i>m</i> -toluidine à 25°.....	600; 290	<i>p</i> -bromaniline à 25°.... 88
<i>p</i> -toluidine à 25°.....	1720; 2200; 1130	<i>o</i> -nitraniline à 25°..... 0,01
<i>o</i> -anisidine à 15°.....	100	<i>m</i> -nitraniline à 25°.... 4
<i>o</i> -chloraniline à 19°....	0,9	<i>p</i> -nitraniline à 25°..... 1
Ether méthylique de l'acide <i>p</i> -aminobenzoïque à 25°.....		2,4

En faisant agir 2 molécules d'amine dans ce mélange, toutes les amines mentionnées dans le tableau, sauf l'ortho-nitraniline, donnent naissance aux non électrolytes du type (II).

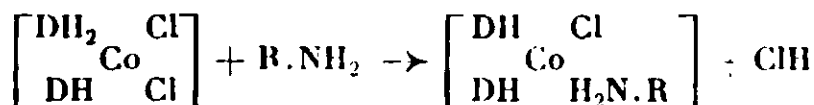
En opérant avec les mêmes proportions de diméthylglyoxime et d'amine dans le mélange de nitrate de cobalt et de bromure de sodium, ou d'iodure (resp. de sulfocyanure) j'ai obtenu les sels non électrolytes, où le chlore est substitué par le brome, l'iode, resp. le reste sulfocyanogène.

En faisant agir 3 ou plusieurs molécules de base dans le mélange, on obtient des sels électrolytes du type (I), mais seulement avec les bases fortes du tableau (aniline, les trois toluidines, ortho-anisidine, para-chloraniline et para-bromaniline). Les bases moins fortes (méta-chloraniline, ortho-chloraniline, méta-nitraniline et *p*-aminobenzoate de méthyle) donnent ces sels électrolytes seulement quand la proportion d'amine dans le mélange est très grande et on ne peut pas obtenir toujours ces sels en état de pureté.

Avec la paranitraniline je n'ai pu préparer que le non électrolyte du type (I). L'ortho-nitraniline — une base très faible — ne peut être introduite dans le complexe. En faisant passer de l'air dans le mélange de cette base, de diméthylglyoxime et de chlorure de cobalt, on voit se déposer le chlorure vert de Feigl, le même corps que l'on obtient en absence d'amine.

En faisant passer de l'air dans le mélange contenant du chlorure de cobalt, de la diméthylglyoxime et de l'amine, j'ai obtenu des sels électrolytes du type (I) sous forme de chlorures. J'ai préparé par double décomposition de ces chlorures avec des sels alcalins les bromures, les iodures et les nitrates correspondants.

La formation des sels électrolytes du type (I) et des sels non électrolytes du type (II) a lieu probablement par substitution d'un ou de deux atomes de chlore dans le sel vert de Feigl, qui prend naissance transitoirement dans la solution pendant l'oxydation:



Cette façon de voir est très probable depuis que Cambi et Coriselli (7) ont obtenu par action de l'ammoniaque sur le bromure de Feigl

(**) Pour la littérature concernant ces constantes de dissociation, voir les mémoires : A. ABLOV, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 2270 et E. HARTTEL, *Ann.*, 1926, 451, 184.

dessels de ces deux types. Le pouvoir d'une base organique à se substituer à un ou à deux atomes d'halogène est en étroite liaison avec sa constante de dissociation. Les dérivés monosubstitués d'aniline, pour lesquels la constante de dissociation est égale ou plus grande que $1 \cdot 10^{-12}$ (valeur de constante pour l'ortho-chloraniline) peuvent substituer deux atomes de chlore dans le complexe pour donner des sels de bis-diméthylglyoximo-diamine-cobalt-III. Les mêmes dérivés avec la constante de dissociation comprise entre $1 \cdot 10^{-14}$ (constante pour l'ortho-nitraniline) et $1 \cdot 10^{-12}$ ne peuvent se substituer qu'à un seul atome de chlore. Les amines plus faibles ne peuvent jamais se substituer à l'atome de chlore dans ce complexe. J'ai trouvé la même règle dans le cas de la substitution d'un atome de chlore ou de brome par les dérivés monosubstitués d'aniline dans les complexes : le chlorure de 1.6-dichloro-diéthylènediamine-cobalt-III (10) et le bromure de 1.6-dibromo-diéthylènediamine-cobalt-III (11). La valeur supérieure de la constante de dissociation de l'amine qui est encore capable de se substituer au chlore ou au brome varie seulement avec le complexe initial.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Action de l'aniline sur le mélange de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime.

a) Chloro-bis-diméthylglyoximo-aniline-cobalt-III, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}], 2 \text{ OH}_2$.

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime (2 mol.) et 1,2 g. (1 mol.) de chlorure de cobalt $\text{Cl}_2\text{Co}, 6 \text{ OH}_2$, exempt de nickel, dans 20 cm³ d'alcool bouillant. On ajoute à la solution filtrée et refroidie 0,9 g. d'aniline (2 mol.). On fait passer de l'air dans cette solution pendant 5 minutes ; pendant ce temps il se dépose une substance brune. Pour achever la réaction, on met le mélange brun dans un cristalliseur. Après 24 heures on filtre les cristaux bruns, on lave à l'alcool, puis à l'eau bouillante (le filtrat aqueux traité par un chlorure alcalin laisse déposer le $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2], 4 \text{ OH}_2$) et enfin encore plusieurs fois à l'alcool. Poudre cristalline brune. Rendement 78 0/0.

Le produit est insoluble dans l'eau et les solvants organiques, de sorte qu'il ne peut être purifié par cristallisation. Les analyses ont été faites sur la poudre décrite plus haut. Les données analytiques concordent le mieux avec la formule $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}], 2 \text{ OH}_2$.

Analyse ($\text{CoC}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$)	Cal.	Co 12,99	Cl 7,82	N 15,44
	Tr.	13,04	7,94	15,68
		12,90		

Par chauffage la substance commence à se décomposer avant de perdre l'eau.

L'analyse élémentaire (combustion dans un tube rempli d'oxyde

de cuivre et muai d'une spirale d'argent), a donné des chiffres qui concordent mieux avec la formule ayant 1 molécule d'eau.

Analyse	Calc. pour	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$	C 37,03	H 5,56
	—	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$	38,57	5,32
Tr.			38,55; 38,72	5,26; 5,36

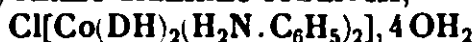
Néanmoins, ce pourcentage plus élevé en carbone peut être expliqué par la présence de produits d'oxydation de l'aniline, car la substance ne peut être purifiée par cristallisation.

En exposant le même mélange de substances avec deux gouttes d'acide acétique à une oxydation lente à l'air, on obtient le même produit brun. On voit en même temps des cristaux verts du chlorure de Feigl se déposer sur les parois du vase.

La « monoamine » lavée, séchée et analysée a donné les chiffres suivants :

Analyse	Calc.	Co 12,99	H 5,56
Tr.		13,04	5,55 (combustion avec OCu)

En mélangeant 1 molécule de chlorure de cobalt avec 2 molécules de diméthylglyoxime et 3 molécules d'aniline en solution alcoolique chaude et en faisant passer de l'air dans ce mélange, il se dépose le chlorure vert de Feigl $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{DH})\text{Cl}_2]$, mais bientôt le chlorure de bis-diméthylglyoximo-dianiline-cobalt-III,



commence à se déposer aussi.

Après quelques heures, le chlorure vert se transforme totalement en chlorure dianilinique. On a isolé par cette méthode ce chlorure avec un rendement de 59 0/0. Cette substance décrite par Nakatsuka et Iinuma n'a pas été analysée, mais seulement caractérisée par sa forme cristalline, sa solubilité et par sa transformation en sulfo-cyanure.

b) *Bromo-bis-diméthylglyoximo-aniline-cobalt-III*,
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}], 2 \text{OH}_2$.

On ne prépare ce sel en partant du bromure de cobalt, mais d'un mélange de nitrate de cobalt et de bromure de sodium.

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime, 1,45 g. de nitrate de cobalt $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$, 6 OH_2 exempt de nickel et 1,40 g. de bromure de sodium BrNa , 2 OH_2 dans 45 cm^3 d'alcool bouillant. On ajoute à la solution filtrée et refroidie 0,9 g. d'aniline. On fait passer pendant trois heures de l'air dans cette liqueur. Il se dépose une substance brune. On filtre, on lave à l'alcool, à l'eau bouillante et enfin encore plusieurs fois à l'alcool. Poudre microcristalline brune. Rendement 78 0/0. Insoluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau.

Analyse	$(\text{CoC}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_3\text{Br})$	Calc.	11,83	Br 16,04
		Tr.	11,80; 11,84; 11,75	15,88

c) *Iodo-bis-diméthylglyoximo-aniline-cobalt-III*,
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{I}], 1/2 \text{OH}_2$.

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime, 1,45 g. de nitrate de cobalt $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$, 6 OH_2 et 1,65 g. d'iode de potassium dans 60 cm^3

d'alcool bouillant. On ajoute à la solution filtrée et refroidie 0,9 g. d'aniline. On fait passer de l'air dans cette liqueur pendant 5-10 minutes. Il se dépose une substance brune. Le mélange est mis dans un cristalliseur. Après un jour de repos, on filtre, on lave à l'alcool, puis à l'eau bouillante et enfin de nouveau à l'alcool.

Analyse	Calc.	Co 11,38	1 24,51
	Tr.	11,45; 11,40	24,15

d) *Sulfocyano-bis-diméthylglyoximo-aniline-cobalt-III*,
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCN})]$.

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime, 1,45 g. de nitrate de cobalt et 0,8 g. de sulfocyanure d'ammonium dans 45 cm³ d'alcool. On ajoute à la solution bleue, filtrée et refroidie 0,9 g. d'aniline et on fait passer pendant 5 heures de l'air dans cette solution verte. La liqueur devient brune et laisse déposer une substance brune. On filtre, on lave à l'alcool, puis à l'eau bouillante et de nouveau à l'alcool.

Cristaux microscopiques bruns. Rendement 68 0/0.

Analyse	($\text{CoC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_5\text{S}$)	Calc.	Co 13,39	S 7,28
		Tr.	13,17	7,22

Action de l'ortho-toluidine.

Chloro-bis-diméthylglyoximo-ortho-toluidine-cobalt-III,
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)\text{Cl}]$.

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime et 1,2 g. de chlorure de cobalt $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6 \text{OH}_2$ dans 40 cm³ d'alcool bouillant. On ajoute à la solution filtrée et refroidie 1,05 g. d'ortho-toluidine. La liqueur prend une couleur brun rouge et il commence aussitôt à se déposer des cristaux. Dans la liqueur surnageante on voit des particules brunes amorphes (produit d'oxydation de toluidine). Après 24 heures on lave les cristaux plusieurs fois par décantation à l'alcool et puis sur le filtre plusieurs fois à l'eau chaude et enfin à l'alcool. On obtient une poudre brune (sous microscope, des hexagones jaunes). Rendement 58 0/0.

Analyse	($\text{CoC}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_5\text{Cl}$)	Calc.	Co 13,06	C 41,74	H 5,37
		Tr.	13,24; 13,16	41,68	5,46

Action de la méta-toluidine.

Par action de deux molécules de méta-toluidine sur le mélange de chlorure de cobalt (1 mol.) et de diméthylglyoxime (2 mol.) il se forme le chlorure vert de Feigl, qui plus tard se transforme partiellement en une substance brune et qui est sans doute le chloro-bis-diméthylglyoximo-cobalt-III. Je n'ai pu l'obtenir en état de pureté.

a) *Bromo-bis-diméthylglyoximo-méta-toluidine-cobalt-III*,
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)\text{Br}]$.

On dissout la diméthylglyoxime, le nitrate de cobalt et le bromure de sodium dans de l'alcool et on y ajoute 2 molécules de méta-toluidine. On fait passer de l'air pendant 30 minutes. On obtient ainsi une solution brune, qui mise dans un cristalliseur dépose par évaporation du solvant des cristaux bruns. On les filtre et on les lave à l'alcool. Rendement 83 0/0.

Analyse $(\text{CoC}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br})$ Calc. Co 12,38 Tr. Co 12,18

b) *Iodo-bis-diméthylglyoximo-méta-toluidine-cobalt-III*,
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)\text{I}]$.

On ajoute à une dissolution de diméthylglyoxime, de nitrate de cobalt et d'iodure de potassium dans de l'alcool, deux molécules de méta-toluidine et on fait passer, pendant deux heures de l'air dans cette liqueur. Il se dépose une substance brune qui a été filtrée et lavée à l'alcool et à l'eau.

Analyse $(\text{CoC}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{I})$ Calc. Co 11,27 Tr. Co 11,12

c) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-m-toluidine-cobalt-III*.

1. *Chlorure*, $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2]$.

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans 25 cm³ d'alcool; on ajoute 2,30 g. de méta-toluidine et on fait passer de l'air dans cette liqueur 15 minutes. Les cristaux bruns sont filtrés et lavés à l'alcool. Rendement 68 0/0.

Le chlorure est purifié par cristallisation dans de l'eau chaude. Aiguilles brunes. Soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude; plus difficilement dans de l'eau froide.

Analyse $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl})$ Calc. Co 10,94 Cl 6,58
 Tr. 10,94; 11,10; 11,15 6,52

2. *Bromure*, $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2]$.

La solution aqueuse de chlorure est précipitée avec du bromure de sodium. Le précipité est purifié par dissolution dans l'eau et précipitation avec du bromure de sodium. Aiguilles brunes solubles dans l'eau et l'alcool.

Analyse $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br})$ Calc. Co 10,20 Tr. Co 10,03

3. *Iodure*, $\text{I}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2]$. Prismes bruns.

Analyse $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{I})$ Calc. Co 9,35 Tr. Co 9,37

4. *Nitrate*, $(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2]$, 2 OH₂. Cristaux bruns.

Analyse $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{N}_7)$ Calc. Co 9,80 N 16,30
 Tr. 9,77 16,25

*Action de la para-toluidine.**Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-toluidine-cobalt-III,*
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)\text{Cl}], \text{OH}_2$.

On dissout le chlorure de cobalt (1 mol.) et la diméthylglyoxime (2 mol.) dans de l'alcool et on y ajoute de la para-toluidine (2 mol.). Le mélange exposé à l'oxydation lente à l'air, commence aussitôt à déposer des cristaux. Après cinq heures, on lave plusieurs fois la substance déposée par décantation à l'alcool et puis sur le filtre, plusieurs fois à l'eau chaude mélangée avec quelques gouttes d'acide acétique et enfin à l'alcool. Petits cristaux brun jaune (sous microscope parallélogrammes). Rendement 56 0/0.

Analyse $(\text{CoC}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl})$ Calc. Co 13,11 Tr. Co 13,29

*Action de la para-chloraniline.**a) Chloro-bis-diméthylglyoximo-para-chloraniline-cobalt-III,*
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Cl}]$.

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans de l'alcool et on y ajoute 1 g. de para-chloraniline (moins de 2 mol.). En agitant ce mélange, il se forme un précipité brun. Le lendemain on filtre, on lave à l'alcool et plusieurs fois à l'eau chaude et enfin encore à l'alcool. Cristaux microscopiques brun verdâtre. Rendement 44 0/0.

Analyse $(\text{CoC}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_2)$ Calc. Co 13,04 N 15,49
 Tr. 13,07 15,39

*b) Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-p-chloraniline-cobalt-III.**1. Chlorure, $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$.*

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{OH}_2$ et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans 20 cm³ d'alcool bouillant. On ajoute à cette liqueur brune la dissolution de 2,5 g. de para-chloraniline (4 mol.) dans 5 cm³ d'alcool et on fait passer pendant 5 minutes de l'air dans ce mélange. Il se dépose des cristaux bruns, qu'on filtre et qu'on lave à l'alcool. Rendement en chlorure brut 2,6 g. (87 0/0).

Pour purifier le chlorure on le dissout dans de l'eau à 90° (1 g. de sel dans 170 cm³ d'eau) et on ajoute à la solution filtrée du chlorure de potassium. Il se forme immédiatement un précipité qui est filtré et lavé à l'eau. On obtient ainsi le chlorure pur avec un rendement de 72 0/0.

Prismes courts, microscopiques. La solubilité de ce sel dans l'alcool est plus grande que dans l'eau. La solution du sel donne immédiatement un précipité avec le nitrate d'argent.

Analyse $(\text{CoC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2)$ Calc. Co 10,16 Cl (ionique) 6,12
 Tr. 10,22 6,16

2. Bromure, $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$.

La dissolution du chlorure brut dans l'eau bouillante est traitée par du bromure alcalin. Le précipité formé est redissous dans l'eau bouillante et reprécipité par du bromure alcalin. Prismes microscopiques de couleur brune.

Analyse $(\text{CoC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Br})$ Calc. Co 9,45 Tr. Co 9,51

3. Nitrate, $(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2], \text{OH}_2$.

La dissolution aqueuse chaude du chlorure est traitée par du nitrate de sodium. Le nitrate brut est redissous dans de l'eau bouillante et reprécipité par du nitrate alcalin.

Prismes microscopiques brun jaune.

Analyse $(\text{CoC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{O}_7\text{Cl}_2)$ Calc. Co 9,44 H_2O 2,88
Tr. 9,46 perte à 105° 2,88

Dosage de l'azote (Dumas) sur la substance anhydre :

Analyse $(\text{CoC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl}_2)$ Calc. N 16,17 Tr. N 15,50

Action de la para-bromaniline.

a) Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-bromaniline-cobalt-III, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br})\text{Cl}]$.

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans de l'alcool et on y ajoute 1,5 g. de para-bromaniline (moins de 2 mol.). En agitant cette liqueur il se forme un précipité. Le lendemain on filtre, on lave à l'alcool et plusieurs fois à l'eau chaude et enfin de nouveau à l'alcool. Cristaux microscopiques bruns.

Analyse $(\text{CoC}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClBr})$ Calc. Co 11,87 N 14,10
Tr. 11,92 13,79

b) Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-p-bromaniline-cobalt-III,

1. Chlorure, $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$.

On dissout à l'ébullition dans 20 cm³ d'alcool 1,2 g. de chlorure de cobalt $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{OH}_2$ et 1,2 g. de diméthylglyoxime. On y ajoute la dissolution de 2,5 g. de bromaniline (3 mol.) dans 20 cm³ d'alcool et on fait passer de l'air dans ce mélange brun noir. Après quelques minutes des aiguilles jaune brun commencent à se déposer. Quand la quantité de celles-ci n'augmente plus, on les filtre et on les lave à l'alcool. Rendement en chlorure brut 2,8 g. (84 0/0). Pour purifier ce chlorure on le dissout dans l'eau à 90° et on ajoute à la solution filtrée de chlorure de potassium.

Analyse $(\text{CoC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{ClBr}_2)$ Calc. Co 8,82 Tr. Co 8,97

2. *Nitrate*, $(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-H}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2], \text{OH}_2$.

La dissolution aqueuse chaude du chlorure est traitée par une grande quantité du nitrate de sodium (pour 1 g. du chlorure 4 g. du nitrate). Le nitrate brut est redissout dans l'eau bouillante et reprécipité par du nitrate de sodium. Cristaux microscopiques brun jaune.

Analyse	$(\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2)$	Calc.	Co 8,26	N 13,75	H ₂ O 2,52
		Tr.	8,32	N (Dumas) 13,35	Perte à 105° 2,52

*Action de la méta-chloraniline.*a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-m-chloraniline-cobalt-III*,
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$.

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans l'alcool et on y ajoute 1 g. de méta-chloraniline (moins de 2 mol.). La liqueur devient verte et laisse déposer par agitation une substance verte (le chlorure de Feigl). Après quelques heures le chlorure de Feigl commence à se transformer en une substance brune. Cette transformation est achevée après un-deux jours; à ce moment on filtre la substance, on la lave à l'alcool, plusieurs fois à l'eau chaude (mélangée à l'acide acétique) et enfin de nouveau à l'alcool.

Cristaux bruns.

Analyse	$(\text{CoC}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2)$	Calc.	Co 13,01	N 15,49
		Tr.	13,02	15,30

b) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-m-chloraniline-cobalt-III.*1. *Chlorure*, $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$.

On ajoute de la méta-chloraniline (3 mol.) à une solution alcoolique de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime.

En faisant passer de l'air dans cette liqueur, on voit se déposer bientôt un précipité, qu'on filtre et on lave à l'alcool. Rendement 86 0/0. Pour purifier le chlorure, on le dissout dans de l'eau bouillante et on précipite la solution avec du chlorure alcalin. Aiguilles minces microscopiques, de couleur brune.

Analyse	$(\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2)$	Calc.	Co 10,16	Tr.	Co 10,18
---------	---	-------	----------	-----	----------

2. *Bromure*, $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$.

Aiguilles microscopiques brun jaune.

Analyse	$(\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br})$	Calc.	Co 9,45	Tr.	9,51
---------	--	-------	---------	-----	------

3. *Nitrate*, $(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2], \text{OH}_2$.

Prismes microscopiques brun jaune.

Analyse	$(\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2)$	Calc.	Co 9,44	H ₂ O 2,88
		Tr.	9,45	Perte à 110° 3,19

*Action de l'ortho-chloraniline.*a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-ortho-chloraniline-cobalt-III*,
[Co(DH)₂(H₂N.C₆H₄Cl)Cl].

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans 30 cm³ d'alcool et on y ajoute 1,3 g. d'ortho-chloraniline. On fait passer de l'air dans ce mélange. Bientôt il commence à se déposer une substance cristalline. Les cristaux, après quelques heures, sont filtrés et ensuite, lavés à l'alcool. Rendement 73 0/0. Feuilletés bruns, solubles dans l'alcool bouillant, solution de laquelle la substance peut être recristallisée.

Analyse (CoC ₁₂ H ₂₀ O ₂ N ₂ Cl)	Calc.	Co 13,03	N 15,49
	Tr.	13,01; 12,93; 13,01	15,05

b) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-ortho-chloraniline-cobalt-III.*1. *Chlorure*, Cl[Co(DH)₂(H₂N.C₆H₄Cl)₂]

A une solution de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime dans de l'alcool on ajoute 8 molécules d'ortho-chloraniline et on fait passer de l'air plusieurs heures. La substance déposée est filtrée et lavée à l'alcool. On obtient ainsi le chlorure brut avec un rendement de 73 0/0. On la purifie par dissolution dans l'eau bouillante et précipitation de la solution par le chlorure de potassium. L'opération doit être répétée. On obtient ainsi le chlorure avec un mauvais rendement dans un état impur.

Analyse (CoC ₂₀ H ₃₀ O ₄ N ₄ Cl ₂)	Calc.	Co 10,16	N 14,50
	Tr.	10,86	14,83

*Action de la para-nitraniline.*a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-nitraniline-cobalt-III*,
[Co(DH)₂(H₂N.C₆H₄.NO₂)Cl], 2OH₂.

A une solution alcoolique de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime on ajoute de la para-nitraniline (entre 2 et 4 mol.) et on fait passer de l'air pendant 15 heures. Il se dépose une substance brune, cristalline, qui a été filtrée et lavée à l'eau et à l'alcool. Rendement 88 0/0. La substance peut être cristallisée dans l'alcool bouillant.

Feuilletés hexagonaux brun foncé.

Analyse (CoC ₁₂ H ₂₀ O ₂ N ₂ Cl)	Calc.	Co 11,82	C 33,70	H 4,85
	Tr.	11,83; 11,87	33,62	4,78

b) *Bromo-bis-diméthylglyoximo-p-nitraniline-cobalt-III*,
[Co(DH)₂(H₂N.C₆H₄.NO₂)Br], 3OH₂.

On fait passer de l'air dans une solution de nitrate de cobalt, de bromure de sodium, de diméthylglyoxime et de para-nitraniline.

Si l'on voit se déposer une substance verte, on chauffe le mélange. Après 24 heures on obtient une solution brune, qui dépose une substance brune par l'évaporation à température ordinaire. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient le non électrolyte pur, sous forme de cristaux luisants brun foncé, facilement solubles dans l'alcool.

Analyse (CoC ₁₄ H ₂₀ O ₈ N ₂ Br)	Calc. Co	10,51	N	14,98
	Tr.	10,55		15,05

c) *Iodo-bis-diméthylglyoximo-p-nitraniline-cobalt-III*,
[Co(DH)₂(H₂N.C₆H₄.NO₂)Cl], OH₂,

Même mode de préparation. La substance déposée est lavée à l'eau et à l'alcool. Cristaux brun foncé.

Analyse (CoC ₁₄ H ₂₀ O ₈ N ₂ I)	Calc. Co	10,30	Tr. Co	10,30
---	----------	-------	--------	-------

Action de la méta-nitraniline.

a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-m-nitraniline-cobalt-III*,
[Co(DH)₂(H₂N.C₆H₄.NO₂)Cl], 2 OH₂.

Même mode de préparation que pour le chlorure non électrolyte avec la para-nitraniline. La substance peut être cristallisée dans l'alcool. Cristaux bruns.

Analyse (CoC ₁₄ H ₂₀ O ₈ N ₂ Cl)	Calc. Co	11,82	Tr. Co	11,02; 11,93; 11,76
--	----------	-------	--------	---------------------

b) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-m-nitraniline-cobalt-III*,
1. *Chlorure*, Cl[Co(DH)₂(H₂N.C₆H₄.NO₂)₂].

En faisant passer de l'air dans le mélange de chlorure de cobalt, de diméthylglyoxime et de 3 ou 4 molécules de méta-nitraniline dans de l'alcool, on voit se déposer bientôt des cristaux brunâtres. Rendement 57 0/0. Le chlorure brut a été dissous dans l'eau chaude et précipité avec le chlorure de potassium.

Analyse (CoC ₂₀ H ₃₀ O ₈ N ₄ Cl)	Calc. Co	9,81	Tr. Co	10,25
--	----------	------	--------	-------

2. *Bromure*, Br[Co(DH)₂(H₂N.C₆H₄.NO₂)₂].

Analyse (CoC ₂₀ H ₃₀ O ₈ N ₄ Br)	Calc. Co	9,14	Tr. Co	9,77
--	----------	------	--------	------

Action de l'ortho-nitraniline.

En faisant passer de l'air dans la dissolution alcoolique de chlorure de cobalt, de diméthylglyoxime et d'ortho-nitraniline, il se dépose par évaporation du solvant, un précipité qui apparaît sous microscope comme un mélange de nitraniline et de cristaux verts. Le mélange a été épuisé à l'éther et la substance verte a été dissoute dans de l'alcool, donnant une liqueur brune. En ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à cette liqueur, il se dépose des

cristaux verts. D'après l'analyse et ses propriétés, ceux-ci sont le chlorure de Feigl $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{DH})\text{Cl}_2]$.

Analyse $(\text{CoC}_2\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2)$ Calc. Cl 19,64 Tr. Cl 19,23

Action de l'éther méthylique de l'acide para-amino-benzoïque.

a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-(p-aminobenzoate de méthyle)-cobalt-III,*
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOCH}_3)\text{Cl}], 2 \text{ OH}_2.$

On fait passer de l'air dans une dissolution méthanolique de chlorure de cobalt, de diméthylglyoxime et de deux molécules d'éther de l'acide. On obtient une dissolution brune, qui par évaporation à l'air a déposé des cristaux bruns. On les a purifiés par cristallisation dans du méthanol. Prismes bruns.

Analyse $(\text{CoC}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl})$ Calc. Co 11,52 C 37,53 H 5,32
 Tr. 11,44 ; 11,52 37,44 5,31

Séché à 105-110° le sel perd son eau.

Analyse $(\text{CoC}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl})$ Calc. Co 12,40 Tr. Co 12,38

b) *Le bromure de bis-diméthylglyoximo-di-(p-aminobenzoate de méthyle)-cobalt-III,*
 $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOCH}_3)_2].$

En ajoutant 3 molécules d'éther de l'acide *p*-amino-benzoïque au mélange de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime et en faisant passer de l'air, on obtient une dissolution brun foncé. Par évaporation de la solution méthanolique on obtient une substance brune qui a été épuisée à l'eau chaude. De cette eau il se dépose à froid l'éther et le filtrat est traité par du bromure de sodium. Il se dépose des aiguilles jaunes, qui ont été dissoutes dans de l'eau chaude et précipitées par le bromure alcalin.

Analyse $(\text{CoC}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_6\text{Br})$ Calc. Co 8,78 Tr. Co 8,74

Action de l'ortho-anisidine.

Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-ortho-anisidine-cobalt-III.

1. *Chlorure,* $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2].$

On mélange dans une solution alcoolique le chlorure de cobalt (1 mol.), la diméthylglyoxime (2 mol.) et l'ortho-anisidine (4 mol.) et on fait passer de l'air dans cette solution. La substance brune a été filtrée et lavée à l'alcool. Rendement 74 0/0. Le chlorure brut est redissout dans de l'eau sans addition de chlorure alcalin. Prismes brun foncé, facilement solubles dans l'eau.

Analyse $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl})$ Calc. 10,33 Cl 6,21
 Tr. 10,35 6,23

2. Iodure, $\text{I}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2]$.

Rhomboèdres microscopiques jaunes.

Analyse ($\text{CoC}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{I}$) Calc. Co 8,90 Tr. Co 8,93*Iodo-diméthylglyoximo-diméthylglyoxime-cobalt-III*,
 $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{DH})\text{I}_2]$.

Cette substance analogue au chlorure vert de Feigl n'a pas encore été décrite dans la littérature. Pour la préparer on dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime et 1,45 g. de nitrate de cobalt dans 25 cm³ d'alcool et on ajoute à cette solution brune 1,6 g. d'iodure de potassium dissous dans quelques cm³ d'eau. On fait passer pendant 15 minutes de l'air dans cette solution et on met le mélange dans un cristalliseur. Par évaporation du solvant il se dépose des cristaux vert foncé qui sont filtrés et lavés à l'eau et à l'alcool. Rendement 1,8 g. Pour purifier cet iodure on le dissout dans 100 cm³ d'alcool chaud et on ajoute à la solution brune filtrée 5 cm³ d'acide iodhydrique concentré. Les cristaux déposés sont filtrés et lavés à l'alcool et à l'éther, après 2 jours. Feuilletés verts ; en poudre brun

Analyse ($\text{CoC}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{I}_2$) Calc. Co 10,83 Tr. 10,85

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. TSCHUGAEFF, *Z. anorg. Chem.*, 1905, 46, 160.
- (2) L. TSCHUGAEFF, *Ber.*, 1906, 39, 2692.
- (3) L. TSCHUGAEFF, *Ber.*, 1907, 40, 3498.
- (4) F. FEIGL et H. RUBINSTEIN, *Ann.*, 1923, 433, 183.
- (5) E. THILO et H. HEILBORN, *Ber.*, 1931, 64, 1441.
- (6) DINES CHANDRA SEN et PRIYADARANJAN RAY, *J. Indian Chem. Soc.*, 1934, 11, 899 ; cité d'après *Chem. Zblatt.*, 1936, 1, 4885, et *Bull. Soc. Chim. Documentation*, 1935, p 453.
- (7) L. CAMBI et C. CORISELLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1936, 66, 81.
- (8) J. BEATO et D. BRUGGER, *An. Soc. Esp. Física Quim.*, 1929, 27, 822 ; *Chem. Zblatt.*, 1930, 1, 1658.
- (9) Y. NAKATSUKA et H. IINUMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1936, 11, 48.
- (10) A. ABLOV, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 2270.
- (11) A. ABLOV, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1937, 4, 1783.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'Université
de Jassy, Roumanie.)

**N° 13. — Un essai de synthèse asymétrique partielle ;
par Denis DUVEEN et Joseph KENYON.**

(21.6.1939.)

L'extension de la chimie organique synthétique au cours du vingtième siècle a conduit à la préparation, dans des conditions de laboratoire, d'un grand nombre de produits animaux et végétaux parmi les moins complexes. Ainsi, l'abîme apparent, entre les procédés synthétiques se produisant dans la cellule vivante, et les réactions similaires dans les laboratoires, a graduellement diminué, et il est devenu tout à fait évident que même les procédés les plus compliqués du métabolisme végétal ou même animal, sont contrôlés par des lois chimiques et physiques bien établies. Il y a toujours, cependant, une différence hautement significative, qu'on ne saurait trop fortement souligner, entre les synthèses vitales et celles des laboratoires. Lorsqu'une matière dont la molécule montre seulement une symétrie axiale est produite par la synthèse vitale dans une cellule vivante, il est presque toujours démontré que, dans le produit résultant, une des deux formes antipodes possibles prédomine sur l'autre, partiellement ou même entièrement. En d'autres termes, le produit de la synthèse naturelle témoigne presque invariablement d'une activité optique : tandis que, si l'on fait une synthèse du même composé au laboratoire dans des conditions de réactions usuelles, le produit qui en résulte reste invariablement optiquement inactif c'est-à-dire, que les deux énantiomorphes possibles se produisent en quantités égales.

Dans toutes ces synthèses, le point de départ est un composé symétrique offrant deux points d'attaque identiques, et équidistants du champ d'action de la symétrie moléculaire, pour tout réactif au moyen duquel un atome de carbone asymétrique peut être produit. Donc, dans des réactions normales qui sont hautement symétriques, la proportion de deux énantiomorphes, dans la masse, approchera de l'unité, et, en conséquence, le produit ne montrera pas d'activité optique.

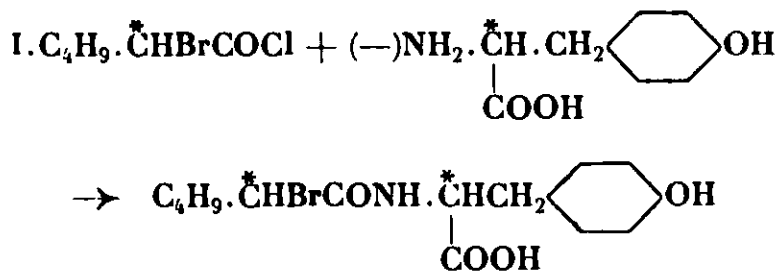
Des essais ayant pour but de démontrer que les synthèses vitales asymétriques peuvent être expliquées sur un terrain orthodoxe chimique et physique, sans admettre l'hypothèse d'une force vitale, ont été faits par différents investigateurs. Nous devons, cependant, bien marquer la différence entre deux phases du problème. En premier lieu, il y a l'essai d'effectuer ce qui a été décrit comme *une synthèse asymétrique partielle*, c'est-à-dire la démonstration positive qu'un nouveau centre asymétrique peut être formé d'une façon unilatérale lorsqu'une substance optiquement active et préalablement formée prend part dans la réaction pour agir en tant qu'influence directrice. De pareilles synthèses ont été effectuées de deux manières différentes : 1° par l'emploi de composés de constitution connue (les alcaloïdes, menthol, bornéol, etc.), et ; 2° par l'emploi des substances complexes dont la constitution est encore inconnue (tel que les divers enzymes).

Puis, comme suite logique, nous avons l'essai d'obtenir une

synthèse d'une substance optiquement active par des forces directrices asymétriques purement physiques, sans l'intervention de composés chimiques optiquement actifs pour fournir la direction requise. Une telle synthèse est généralement appelée : « une synthèse asymétrique totale ou absolue ». Cependant, les travaux étudiés dans le présent mémoire ne concernent que le premier type mentionné, que nous allons considérer plus attentivement.

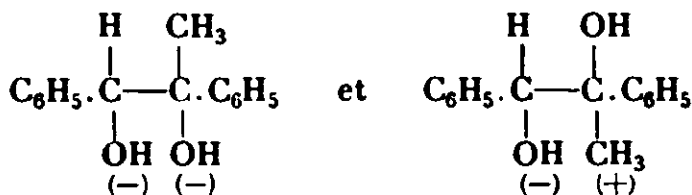
Nous allons considérer en détail actuellement seulement des synthèses obtenues au moyen de composés optiquement actifs de composition connue, puisque nos expériences étaient de cette catégorie. Emil Fischer fut le premier à introduire la conception de la synthèse asymétrique telle qu'elle est comprise aujourd'hui (1). Citant son propre exemple, considérons la synthèse du (+) glucose dans les cellules des plantes vertes. Le gaz carbonique et l'eau sont présumés se condenser en formaldéhyde sous l'influence du soleil : et la condensation suivante du formaldéhyde en carbohydrates est dirigée par les substances optiquement actives dans les grains de chlorophylle déjà présents dans les cellules de telle façon que s'il se produit un excès de l'un des antipodes de chaque atome asymétrique de carbone successif dans la chaîne, au fur et à mesure de sa formation. Donc, à la fin du processus, un sucre optiquement actif est produit, la chlorophylle (qui probablement a agi comme un complexe additif) étant régénérée. Que de réactions unilatérales de ce genre puissent avoir lieu, cela est prouvé par les travaux de Fischer sur la réaction de la cyanhydrine, par laquelle un nouvel atome asymétrique de carbone est produit à la fin de la chaîne carbohydrate en nouveaux isomères désignés, les formes *alpha* et *bêta* étant donc, théoriquement possibles. Par exemple, dans la synthèse similaire de l'acide mannoheptonique, 87 0/0 du produit théorique était composé de la forme *alpha*, tandis que la forme *bêta* n'était pas du tout isolée (2).

Pourtant, il faut souligner que Fischer lui-même n'a jamais considéré ces synthèses de sucres comme des exemples de synthèses asymétriques dans le sens du terme qu'il a lui-même inventé. Des résultats quelques peu analogues ont été obtenus dans plusieurs autres cas ; Fischer, par exemple (3), trouva que l'action du chlorure de α -bromo-iso-capronyle sur la (—) tyrosine ne semblait produire qu'un des deux diastéréoisomères possibles, bien que dans ce cas on ne puisse exclure la possibilité que le produit, apparemment homogène, consistait en un mélange de cristaux de deux formes :

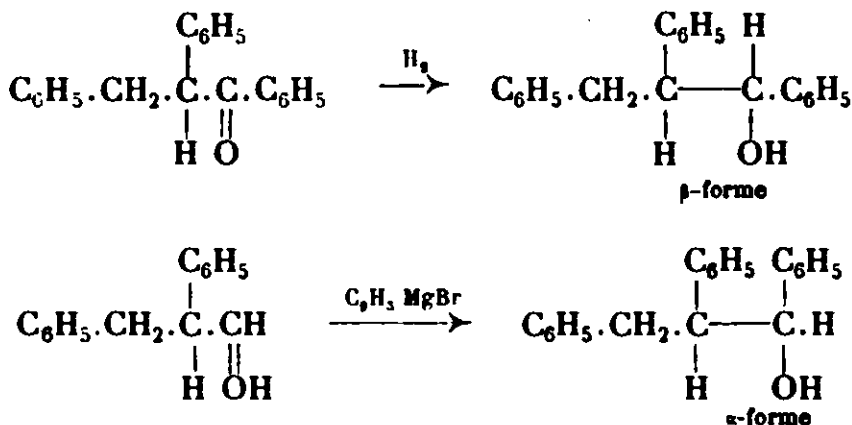


Pareillement, Mackenzie et Wren (4) ont obtenu seulement l'un

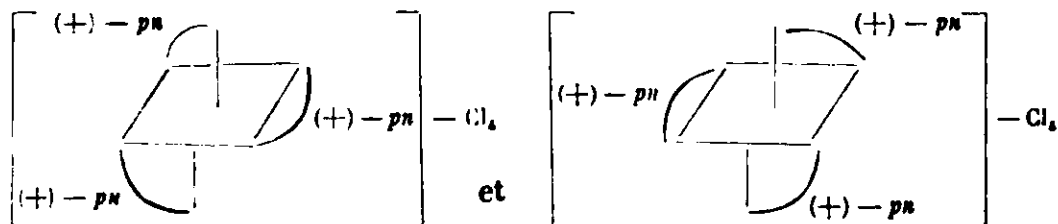
des deux glycols théoriquement possibles, par l'action de l'iodure de méthyle de magnésium sur le (—) benzoïne :



D'autres résultats semblables ont été rapportés dans les travaux de synthèses de glycols, et seul l'un des deux diastéréoisomères possibles se formait. Dans certains cas, cependant, il a été possible de synthétiser l'isomère qui manquait en intervertissant l'ordre dans lequel l'atome ou les radicaux attachés au nouveau centre asymétrique, sont introduits dans la molécule (5) par exemple :

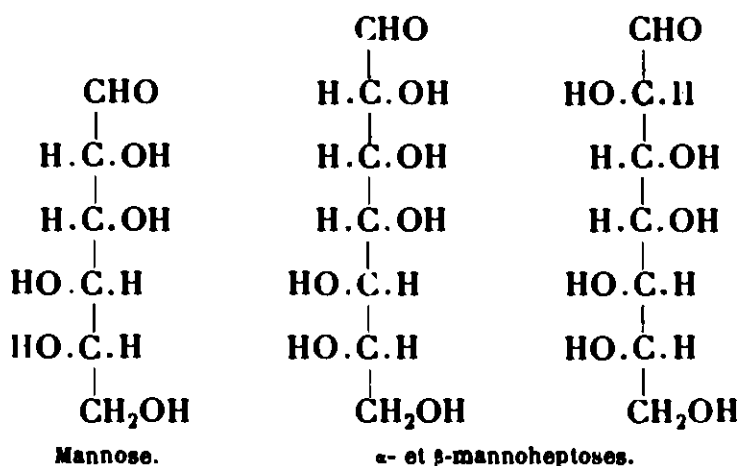


Des résultats analogues faussement désignés comme des synthèses partiellement asymétriques ont été obtenus dans le cas de certains composés coordonnés, et optiquement actifs. Smirnov (5), par exemple, a obtenu seulement l'un des deux complexes possibles des sels (1 et 2) du chlorure de platine tri (+) propylène-diamine (* (+) — *pn*).

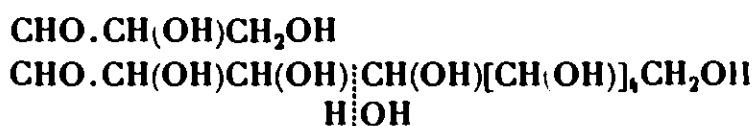


Des expériences assez semblables ont été faites par Jaeger et Blumenthal (7), Lifschitz (8), et il faut aussi mentionner les études antérieures faites par Tschugaëff et Sokoloff (9). Des réactions de ce genre, quoique certainement non symétriques, ne peuvent être considérés, toutefois, comme des exemples de synthèses asymétriques selon la conception de Fischer et la phrase « Synthèse asymétrique partielle » s'applique mieux aux cas du genre que nous allons maintenant décrire. Fischer, après avoir considéré des réactions du

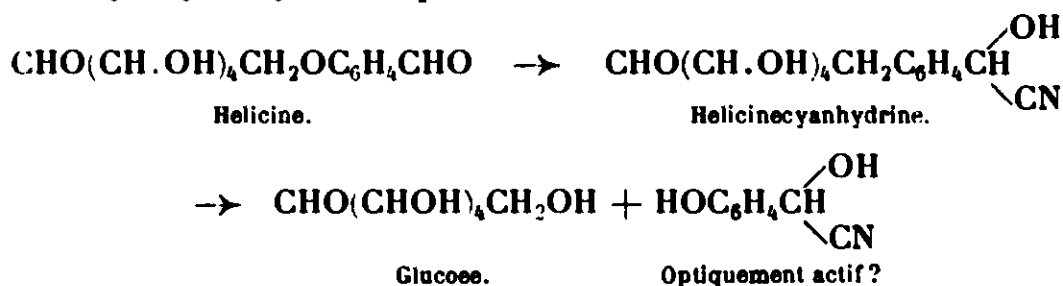
type décrit ci-dessus, soutint qu'une synthèse asymétrique pouvait être effectuée théoriquement selon le schéma suivant : le mannose, par la réaction cyanhydrique peut théoriquement produire les manno-heptoses *alpha* et *béta* comme suit :



En pratique toutefois, un isomère seulement se forme et similairement, un seul manno-octose se forme à partir de ce manno-heptose synthétique, et de la même façon, un seul manno-nonose à partir du manno-octose. Si, nous pouvions fractionner la mannononose synthétique final de la façon représentée ci-dessous, il devrait théoriquement être possible de revenir à la molécule originale de mannose avec élimination de la molécule de l'aldéhyde glycérique optiquement active :



Ainsi, Fischer (10) essaya de préparer optiquement actif la salicyaldéhydecyanohydrine à partir de l'helicine :



Le produit désiré ne pouvait toutefois être isolé. Plus tard, une synthèse modifiée sur le même plan a été effectuée par Fischer et Slimmer (11). Partant de la tétra-acétyl-helicine ils obtinrent l'acide o-hydroxy mandélique et l'action du zinc-diéthyle sur le même glucoside donna l'o-hydroxy-phényl-éthyl carbinol.

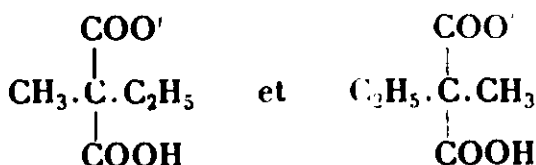
Les deux produits étaient apparemment dans un état optiquement actif. Des travaux poursuivis plus tard, ont démontré cependant, que ces résultats apparemment positifs, étaient dus, en

réalité, à la présence d'un produit de la condensation du glucoside, fortement optiquement actif et les travaux ont dû être finalement abandonnés par suite des difficultés techniques rencontrées.

Vers cette époque, d'autres essais dans le but de résoudre ce problème ont été faits, mais sans succès. Cohen et Whiteley (12) ont procédé à la réduction des (—) menthyl esters des acides mesaconique-phényl-crotonique et pyruvique, et ont effectué aussi la bromuration des cinnamates de (—) menthyle et de (—) amyle : mais, bien que la saturation de la double liaison ait donné naissance à un nouvel atome de carbone asymétrique, dans aucun cas, l'activité optique n'a été plus découverte dans les acides obtenus après élimination du (—) menthol. Il est probable que dans quelques-uns de ces cas, les auteurs aient pu effectuer une synthèse asymétrique sans s'en apercevoir, car il apparaît qu'ils n'ont examiné l'activité, par exemple, de l'acide lactique formé du pyruvate, qu'après cristallisation de son sel de zinc et en conséquence un excès d'acide optiquement actif qui aurait pu être introduit pouvait passer inaperçu dans les eaux mères.

Des expériences semblables ont été effectuées par Kipping (13) qui réduisit le pyruvate et le lévulate de quinine (—) bornyl-benzoyl-formate, et pyruvate, aussi bien que l'oxime du dernier ester cité ; mais ici encore les résultats furent négatifs. Hartwall paraît avoir suggéré la réduction citraconates et mésaconates de menthyle (ou bornyle) (14) mais il ne nous a pas été possible de trouver aucune trace de la publication des résultats obtenus par cet auteur dans ce sens.

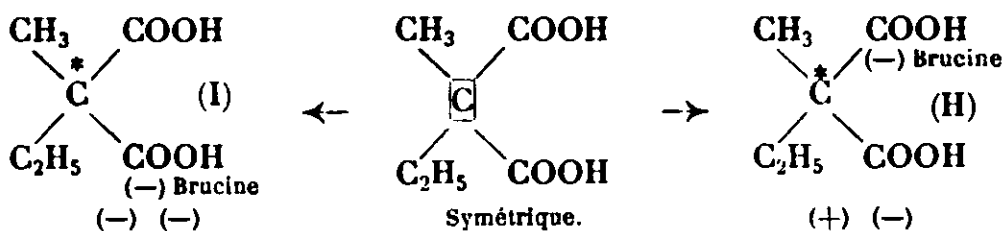
En 1901, Marckwald soutint avoir obtenu le premier résultat positif (15). Son point de départ était l'acide méthyl-éthyl-malonique dont la molécule devient dissymétrique par neutralisation d'un groupe carboxyle par une base. Dans ce cas, il choisit la brucine : La solution du sel acide de brucine était évaporée et la matière solide qui s'en séparait était enlevée et chauffée à 170°, éliminant ainsi le CO₂ du groupe carboxyle non combiné et produisant un sel de brucine de l'acide valérique (acide éthyl-méthyl-acétique). Après séparation de la brucine, l'acide résultant contenait environ 45 0/0 (+), et 55 0/0 de l'antipode (—). Des expériences qui suivirent, dans lesquelles les conditions expérimentales originales étaient modifiées (16) ; elles donnèrent un produit un peu plus fortement lévogyre. Ce résultat particulier a été sévèrement critiqué. Cohen et Patterson (17) n'ont pas considéré l'exemple précédent comme une synthèse asymétrique puisqu'ils considéraient la solution d'acide méthyl-éthyl-malonique comme possédant les deux ions énantiomorphes :



Si tel est le cas, l'acide en solution contient déjà un atome de carbone asymétrique avant même sa combinaison avec la brucine.

Marckwald répondit (18) que le sel pouvait se former dans des solvants non ionisants tels que l'éther ou le chloroforme avec les mêmes résultats, et en même temps il donna sa définition précise et souvent citée d'une synthèse asymétrique : « Asymmetrische synthesen sind solche, welche aus symmetrische konstituierten verbindungen unter intermediaere benutzung optisch aktive stoffe, aber unter vermeidung jedes analytischen vorganges, optisch aktive substanzen erzeugt... ». Cohen et Patterson soutiennent en plus, avec quelque justesse, que la séparation analytique du deuxième type (alcaloïdale) de Pasteur avait été effective dans le premier stage de la synthèse de Marckwald : il faudrait remarquer que dix ans plus tard, Erlenmeyer et Landsberger (19) ont confirmé les résultats de Marckwald en expulsant *entièrement* le solvant d'une solution alcoolique de brucine et d'acide éthyl-méthyl-malonique en quantités égales, et en chauffant après. Dans ce cas, aucune séparation analytique de fractions de sels de brucine ne pouvait avoir lieu.

La meilleure façon d'aborder la question consiste, peut-être dans les travaux de Marckwald et Mackenzie sur l'estérification de l'acide *r*-(mandélique) et du (—) menthol (20). Ces investigateurs ont trouvé que le (+) mandélate (—) menthyle était formé plus rapidement que le (—) mandélate (—) menthyle dans l'estérification citée ci-dessus. Donc, si la réaction était arrêtée avant que l'acide mandélique fût complètement estérifiée, ou si l'acide racémique était originalement présent en excédent sur le (—) menthyle, un excédent de l'antipode (—) restait dans la partie de l'acide non combinée. Si, d'autre part, les conditions expérimentales étaient telles que l'acide fût complètement estérifié, le produit final consistait alors en parties égales des deux esters diastéréoisomères, bien que ceux-ci fussent formés avec des résultats plutôt frappants, est parfaitement général, et s'applique également à la vitesse de formation. Si nous appliquons ces conceptions à la synthèse de l'acide valérique de Marckwald, nous voyons que ce n'est *qu'après* combinaison de la molécule acide symétrique avec la brucine, que l'atome de carbone $\left[\overline{\text{C}} \right]$ devient asymétrique.



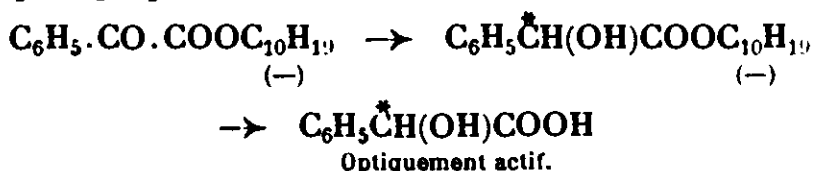
Ici, dans l'expérience en question, il ne s'agit pas de la combinaison d'une base active et d'un acide racémique, et les diastéréoisomères (I) et (II) devraient vraisemblablement être formés en quantités égales. Si maintenant nous éliminons le CO_2 du mélange équimoléculaire de (I) et (II), on pourrait s'attendre à ce que les deux diastéréoisomères se forment avec des vitesses de réactions différentes. Mais si la décomposition était poursuivie complètement, et sans qu'on l'arrête avant que l'isomère se décomposant le

plus lentement ait libéré tout son CO_2 , le produit final contiendrait des quantités égales de brucine, (—) valérate de brucine et de valérate de brucine (+), et par conséquent, produira l'acide valérique inactif après décomposition. Dans ce cas, évidemment, aucune synthèse asymétrique n'a été effectuée. Le fait que Marckwald a obtenu effectivement un produit optiquement actif peut toutefois s'expliquer d'une des deux manières différentes :

I. — La décomposition du mélange de (I) et (II) a pu être arrêtée avant que l'élimination complète du CO_2 aie lieu ; dans ce cas l'activité était vraisemblablement due à une réaction analogue à celle décrite par Marckwald et Mackenzie, et non à une synthèse asymétrique. Nous pourrions remarquer ici que la définition de Marckwald de la synthèse asymétrique, bien que précise, n'a pas été admise, ou de toute façon, a été peut-être mal comprise par divers auteurs qui emploient ce terme d'une façon assez vague et pas dans le sens propre du terme (21). Marckwald et Mackenzie ne considèrent pas des estérifications fractionnées et les saponifications des stéréoisomères qu'ils ont étudiés comme des exemples probants de synthèses asymétriques.

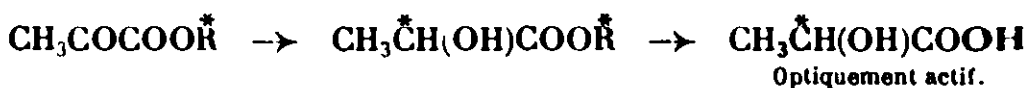
II. — D'autre part, l'activité optique du produit a pu être due à la formation initiale de I et II en quantités inégales suivie d'une élimination complète du CO_2 des deux diastéréoisomères, et dans ce cas une synthèse asymétrique a été réellement effectuée. Les détails expérimentaux publiés, cependant, ne sont pas suffisants pour nous permettre de dire laquelle des deux hypothèses possibles est correcte ; par suite, nous ne pouvons pas attribuer définitivement la première véritable synthèse asymétrique à Marckwald. En vérité, si Erlenmeyer n'avait pas répété l'expérience, nous serions enclin à dire que le résultat de Marckwald était dû à l'élimination incomplète du CO_2 ou peut-être à la séparation ou la résolution analytique. Car l'atome de carbone $[\text{C}]$ n'étant pas asymétrique jusqu'à ce qu'une combinaison d'un acide et d'une base ait produit une molécule ou de I ou de II, il ne semble pas y avoir une raison valable pour la formation de ces substances en quantités inégales.

Immédiatement après la publication des résultats de Marckwald, Mackenzie a relaté indépendamment la première d'une longue série de synthèses asymétriques indiscutables contre laquelle aucune des objections mentionnées ci-dessus ne peuvent être soulevées. La réduction des esters alpha-cétoniques optiquement actifs (précédemment essayée par Cohen et Whiteley et aussi par Kipping) fut effectuée par le traitement de leurs solutions éthérées avec un amalgame d'aluminium. Un premier essai pour obtenir l'acide mandélique optiquement actif selon la formule suivante :



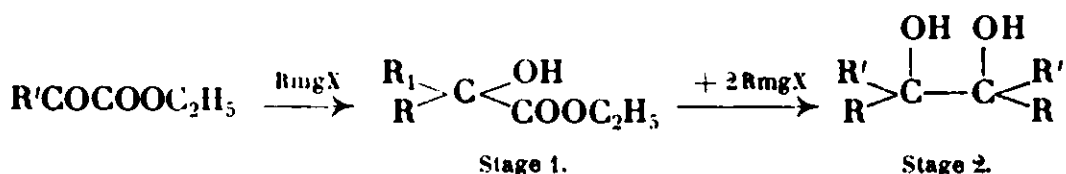
n'a pas réussi, car, malgré le fait que le (—) menthyl (—) mandélate était produit en plus grande quantité que le (—) menthyl (+)

mandélate, la potasse alcoolique utilisée pour saponifier le mélange des esters produit la racémisation, et l'acide résultant était optiquement inactif (22). Cependant on a trouvé plus tard que le résultat voulu s'obtenait en acétylant le mélange ester après réduction de ce dernier et puis en le saponifiant, ce qui donnait un acide mandélique optiquement actif (23), on a trouvé également que les pyruvates d'alcool de (—) menthyle, (—) bornéol et (—) amyle ont tous produit l'acide lactique optiquement actif (24). Généralisant :

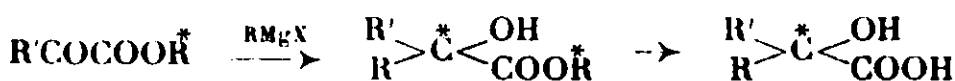


* = un groupement optiquement actif.

L'application d'une méthode totalement différente a aussi contribué à la réalisation de synthèses asymétriques. Auparavant, Grignard (25) avait démontré que, lorsqu'un organomagnésien halogéné réagit sur l'ester d'un acide alpha-cétonique, les réactions se poursuivent en deux stages successifs, dont on peut presque éliminer le second en faisant un choix judicieux des conditions expérimentales.



Après cette réaction, Mackenzie et ses collaborateurs ont expérimenté sur les esters de menthyle, bornyle, amyle, et bêta-octyle d'un grand nombre d'acides alpha-cétonique avec divers réactifs de Grignard. En généralisant, la réaction type suivante était réalisée dans chaque cas examiné.



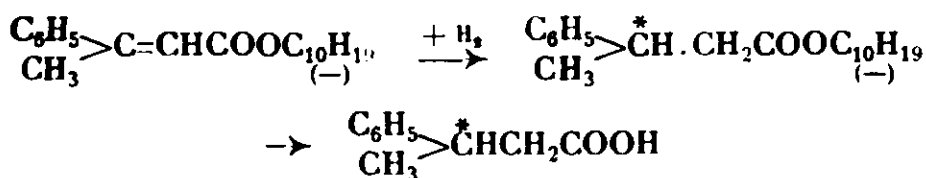
* = un groupement optiquement actif.

Le nouvel atome asymétrique de carbone C était toujours produit d'une façon unilatérale sous l'influence directrice du radical R alcoolique optiquement actif; et lorsque ce dernier était éliminé plus tard par hydrolyse, il restait un acide glycolique substitué optiquement actif. Environ trente cas différents de ce genre de synthèse asymétrique furent ainsi réalisés.

L'étude des conditions expérimentales dans tous les résultats cités ci-dessus prouvent très clairement que Mackenzie et ses collaborateurs ont soutenu avec raison qu'aucun de leurs résultats ne pouvaient être attribué ni à la saponification incomplète des mélanges des esters optiquement actifs, ni à l'action accidentelle des ferments ou des moisissures, ni à tout autre élément sauf à la syn-

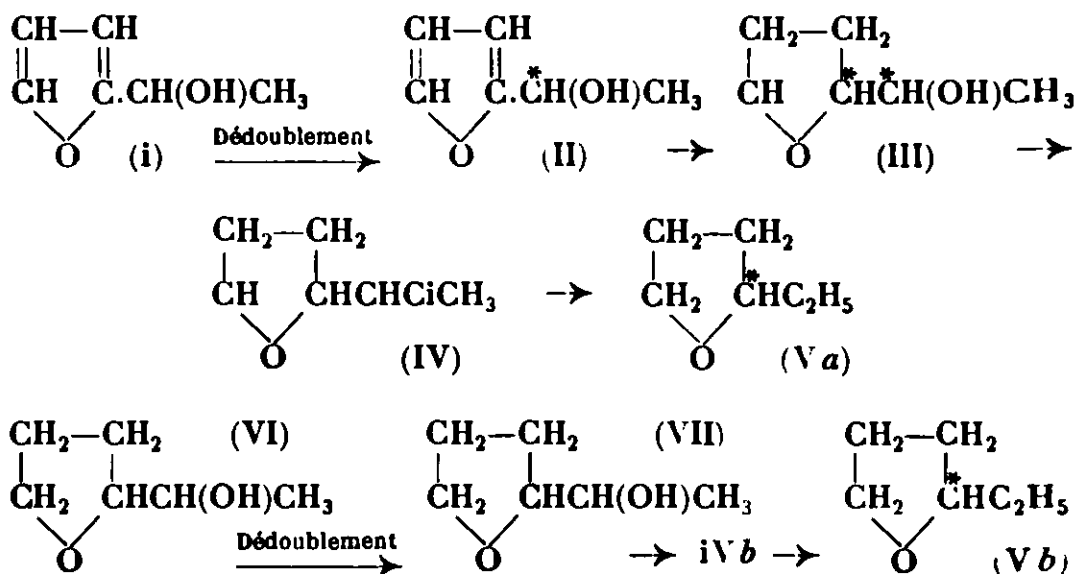
thèse asymétrique partielle bien définie. Il faut remarquer que dans toutes les synthèses asymétriques citées ci-dessus, l'activité optique d'un produit tombe fortement en dessous de la valeur 100 0/0 de pureté optique, là où cette constante est connue. En d'autres termes, il s'agit dans tous ces cas, de la formation de deux énantiomorphes en quantités inégales, sous l'influence d'une dissymétrie moléculaire pré-existante, et pas de la formation exclusive d'un énantiomorphe seulement. Donc, il est d'une importance fondamentale de rechercher si les synthèses asymétriques vitales peuvent s'expliquer d'une façon semblable, ou s'il est question ici de la production d'un seul énantiomorphe d'une manière sélective. Le fait que la plupart des produits optiquement actifs naturels se trouvent dans un état optiquement pur, n'est pas en soi suffisant pour exclure la possibilité que l'antipode prédominant s'accompagne d'un vestige de son inverse optique. En fait, plusieurs investigations ont démontré que la nature unilatérale des synthèses vitales est due seulement à la différence dans la vitesse des réactions par lesquelles les deux énantiomorphes sont synthétisés (ou décomposés) par quelque réactif non symétrique, par exemple un enzyme.

Il est intéressant de noter que Vavon et Jacobowicz (26) ont réalisé récemment une synthèse asymétrique du même type que Cohen et Whiteley avaient essayé auparavant, mais sans succès (*loc. cit.*). Ils ont hydrogéné les esters de l'acide bêta-méthyl-cinnamique avec six alcools différents optiquement actifs catalytiquement, en présence du noir de platine; après saponification et élimination des alcools, ils ont obtenu dans chaque cas l'acide bêta-phényl-butyrique optiquement actif; par exemple l'ester (—) menthylique a donné :



* * *

Au cours des investigations à propos des rapports entre la constitution chimique et le pouvoir rotatoire, plusieurs alcools secondaires de formule générale $\text{CH} \cdot \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ont été préparés et dédoublés par Kenyon et ses disciples (27). Dans les composés étudiés auparavant, le radical alcoyl R avait toujours été ou une chaîne ouverte, saturée ou non saturée, ou un radical homocyclique, aromatique ou hydroaromatique. Dans le but de poursuivre des recherches avec un alcool où le groupe R devrait être hétérocyclique, nous avons préparé et séparé le furylméthylcarbinol dans ses formes optiquement actives (28). Ayant obtenu une quantité suffisante de cette substance dans un état optiquement actif, notre intention était de l'utiliser pour un essai de synthèse asymétrique partielle de la façon indiquée sur le schéma suivant (29) :

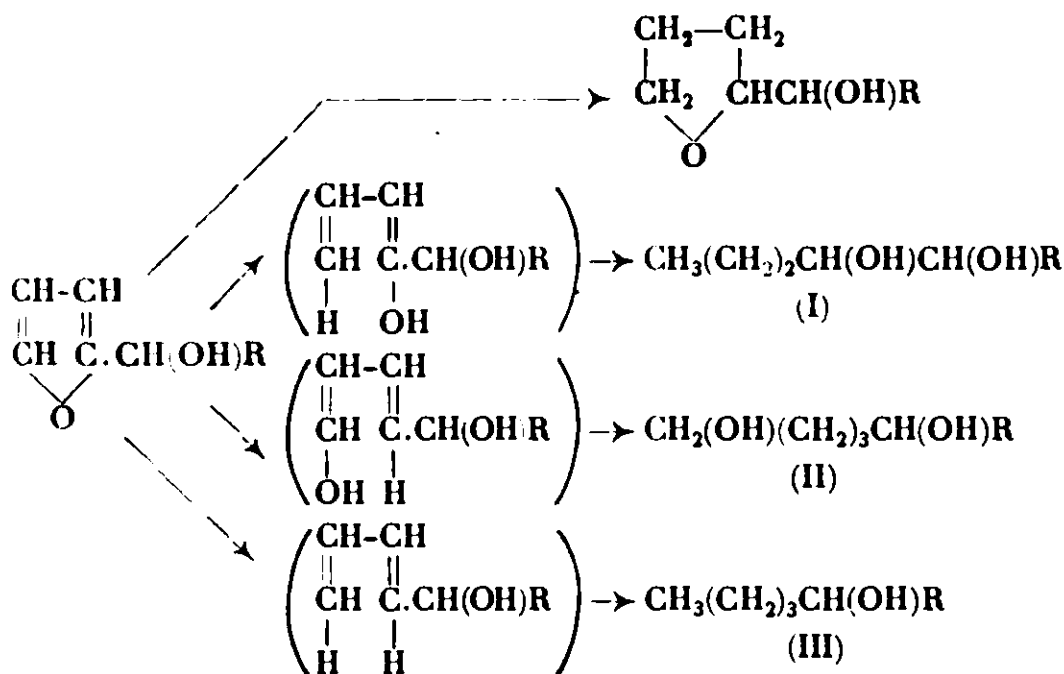


Dans la série de transformation (I) $\rightarrow$ (II) $\rightarrow$ (III) $\rightarrow$ (IV) $\rightarrow$ (V), l'atome de carbone asymétrique présent en (III) optiquement actif par suite du dédoublement de (I) redevient symétrique dans le passage (IV) $\rightarrow$ (Va) : par conséquent, l'activité optique de (Va) proviendrait de la création en (III) d'un second atome de carbone asymétrique dont l'activité optique aurait été provoquée par induction au moment de sa formation. Le même composé (Va) pouvait, de plus, être obtenu par la série de réaction (I) $\rightarrow$ (VI) $\rightarrow$ (VII) $\rightarrow$ (Vb) qui comprend le dédoublement des deux formes diastéréoisomères (VI), et la comparaison des pouvoirs rotatoires de (Va) et (Vb) devait montrer l'efficacité de la synthèse asymétrique partielle. Des difficultés expérimentales diverses se rencontrent au cours des travaux que nous allons maintenant étudier.

Dans les travaux précédents effectués avec Kenyon (*loc. cit.*) nous avons noté que les essais de réduction de α -furylméthyl-carbinol à son composé-tétrahydro correspondant en utilisant des catalyseurs de palladium et platine sous pression de 2 atm. à la température ordinaire, furent sans succès. Il fallait s'attendre à ces résultats, comme on l'a démontré par une longue et soigneuse étude de la réduction catalytique des carbinols alcoylfuryliques qui a été effectuée en Amérique par Roger Adams et ses collègues (30). En utilisant le noir de platine comme catalyseur dans leurs expériences, ils ont trouvé, par exemple, que dans la réduction des carbinols éthyl- et normal butyl-furyliques, la réduction pouvait être effectuée à des pressions comparativement élevées, mais dans chaque cas accompagné de petites quantités de diverses matières parasites, tels que (II), (III) et (IV) dans le schéma ci-dessous.

Dans le cas des travaux envisagés, dans lesquels nous devons utiliser des substances optiquement actives, il était de la plus haute importance d'éviter la production de sous-produits spécialement parce que Pierce et Adams ont trouvé difficile la séparation de ces produits. Nous avons réalisé un dispositif propre à effectuer l'hydrogénation à des pressions comparativement hautes et à des températures élevées. Après avoir fait beaucoup de travaux expé-

rimentanx préliminaires, nous avons découvert, comme il est montré en détail dans la partie expérimentale, que l'utilisation de conditions physiques appropriées et du catalyseur au nickel Raney, a évité la production de tous produits nuisibles.

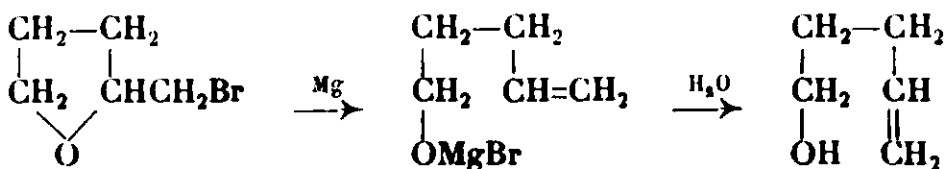


Une démonstration rapide facile et exacte des rapports de configuration entre le carbinol contenant un groupe éthylique ou les carbinols saturés correspondants, est rapidement donnée au moyen de l'hydrogénation catalytique des premiers. Les rotations d'un nombre de carbinols non saturés, et les carbinols saturés correspondants, ont été établies. Quelques-uns sont notés dans le tableau suivant. Un trait significatif de ce tableau réside dans le fait que les rotations des carbinols sont de signe opposé à celui des carbinols saturés dans tous les cas où le groupe éthylénique est directement attaché à l'atome de carbone asymétrique, mais la rotation reste dans le même sens lorsque le groupe éthylénique est séparé du centre asymétrique par un groupe CH_2 (32).

	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH} - \text{CH} \end{array}$
Composés éthyléniques				Lévogyre		
	+ 28°, 2	+ 28°, 5	- 4, 7°		+ 17°, 2	- 20°, 11
Hydrogénation catalytique						
	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_7 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$
Composés saturés						
	- 4°, 2	- 9, 4°	+ 12, 1°		+ 11, 8°	+ 3°, 71

Le carbinol alpha-furylméthylrique, bien qu'il ne tombe pas strictement dans une de ces deux catégories, peut-être considéré comme un cas dans lequel le centre de non-saturation est séparé par un atome de carbone au carbone asymétrique, et correspond aux règles générales en produisant un corps tétrahydro de signe opposé. Malheureusement, les recherches ont dû être abandonnées à cause de la très grande instabilité de (IV). il ne nous a pas été possible de préparer de chlorure du α -tétrahydrofurylcarbinol, ni par l'action du chlorure de thionyle, ni par l'action du trichlorure de phosphore (avec ou sans pyridine), ni même par la décomposition du chloroformiate préparé par l'action du phosgène sur le carbinol. De même nous avons échoué dans l'essai de préparation de l'iodure au moyen de phosphore et de l'iode.

Nous pensons que cette instabilité pourrait être analogue à celle qui a été constatée par Robinson et Smith (33), pour le bromure de tétrahydrofurfuryle qui, traité par le magnésium, donne comme produit principal le pentène-4.01.1, ce qui exige une rupture du cycle suivant :



Une autre difficulté expérimentale que nous avons rencontrée réside dans la grande solubilité inattendue du alpha-tétrahydrofurylméthylcarbinol, qui semble être miscible en toutes proportions avec l'eau.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation de l' α -furyl-méthyl-carbinol.

Ce carbinol a été obtenu par l'action du bromure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde furylique (furfural).

Le dédoublement optique a été effectué par l'intermédiaire des sels de quinidine et de brucine du phtalate acide (voir Duveen et Kenyon, (*J. Chem. Soc.*, 1936, p. 621).

Préparation du (+) α -tétrahydrofuryl-méthyl-carbinol par hydrogénation catalytique du (—) α -furyl-méthyl-carbinol.

Après plusieurs essais préliminaires, pour lesquels on a employé un produit inactif, on a finalement utilisé du (—) α -furyl-méthylcarbinol dont voici les constantes :

n_D^{15} 1.4827, p. E. 70°/15 mm.

$\alpha_{4400}^{20} = 16^\circ,51$, $\alpha_{5893}^{20} = 20^\circ,11$, $\alpha_{5790}^{20} = 20^\circ,81$, $\alpha_{5161}^{20} = 23^\circ,75$, $\alpha_{3650}^{20} = 28^\circ,17$, $\alpha_{4800}^{20} = 32^\circ,31$, $\alpha_{4358}^{20} = 4059$. (*l*, 10 cm.; *t*, 18°).

dispersion rotatoire $\alpha_{4358}/\alpha_{5893} = 1^\circ,7$: de l'ordre de grandeur de

ce que l'on trouve couramment pour les alcools secondaires, non saturés (voir Lowry, « Optical Rotary Power », Londres 1935, p. 133).

10 g. de ce carbinol ont été dissous dans 10 cm³ d'éther anhydre, puis additionné de 5 g. de nickel de Raney. Le mélange a été agité avec de l'hydrogène sous une pression d'environ 10 atmosphères à 70-80° pendant 10 heures (pour des hydrogénations semblables, voir R. Paul (*Bull. Soc. Chim.* 1937, **4**, 846; 1938, **5**, 1053). Le tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol ainsi formé est excessivement soluble dans l'eau. La seule méthode pour le récupérer d'une solution aqueuse est de le précipiter de la solution avec du carbonate de potassium, puis d'extraire à l'éther. Cette propriété peut être comparée à celle des méthyl-cyclohexanols de Gough, Hunter et Kenyon (*J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2052) qui éprouvèrent de grandes difficultés à empêcher ses composés ou leurs dérivés d'absorber l'eau, alors que les alcools non saturés correspondants ne montraient aucune solubilité particulière dans l'eau. Quoi qu'il en soit le (+) α -tétrahydrofuryl-méthyl-carbinol résultant a les constantes suivantes :

P. E. 68°/17 mm., n_D^{17} 1,4108.

$n_D^{20} + 3^{\circ},09$, $n_D^{25} + 3^{\circ},71$, $n_D^{30} + 3^{\circ},92$, $n_D^{35} + 4^{\circ},43$, $n_D^{40} + 5^{\circ},38$, $n_D^{50} + 6^{\circ},01$, $n_D^{60} + 6^{\circ},54$.
(5 cm.; 2, 17°).

Dispersion rotatoire $\alpha_{4358}/\alpha_{5893}$ 1.76. Ce dernier résultat est considérablement plus élevé que le chiffre que l'on doit normalement trouvé pour les alcools secondaires saturés; le cycle pentagonal en est probablement la cause.

Analyse	Trouvé	C 61,5	H 10,1	Calculé pour C ₈ H ₁₂ O ₂	C 62	H 10,2
---------	--------	--------	--------	--	------	--------

Nous avons bien vérifié que le produit obtenu était bien totalement hydrogéné en mettant en évidence d'une part son manque de réactivité vis-à-vis d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone et d'autre part en constatant l'invariabilité des constantes physiques après avoir tenté une nouvelle hydrogénation pendant 20 heures.

Préparation du phtalate acide du dl- α -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol.

On a dissous 37 g. d'anhydride phtalique dans 23 g. de pyridine en chauffant; la solution a été ensuite refroidie et on a ajouté à la suspension 29 g. de dl- α -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol. Le mélange a été chauffé sur le bain-marie pendant 6 heures puis versé dans un litre d'eau glacée; ensuite il a été agité mécaniquement et acidifié avec l'acide chlorhydrique jusqu'à virage au rouge congo.

N. B. Ce mode opératoire a été effectivement utilisé par nous pour obtenir l' α -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol racémique à partir de l' α -furyl-méthyl-carbinol inactif.

L'ester huileux précipité fut repris par de l'éther, lavé à l'eau,

séché et amené à sec ; on a ainsi obtenu 63 g. d'ester huileux. Après être resté 3 semaines dans un exsiccateur à vide, la masse a commencé à cristalliser. Celle-ci a été filtrée à la trompe et bien débarrassée des liqueurs-mères par lavage avec de l'éther de pétrole. Les cristaux obtenus avaient un point de fusion de 69-70° qui par recristallisation dans l'éther et l'éther de pétrole est monté à 70-72° : on a dénommé α cette forme de l'ester phtalique acide.

A partir des liqueurs-mères de la préparation initiale on a obtenu l'autre diastéréoisomère qui, après recristallisation, avait un point de fusion de 62-63° et que nous avons appelé β .

Forme α ; trouvé par titrage à la soude N/10 P. M. 263
 Forme β ; Calculé pour $C_{14}H_{14}O_3$, P. M. 264

Dans les conditions opératoires employées les deux isomères semblent s'être formés en quantités approximativement égales et il était intéressant d'être capable d'isoler les deux formes diastéréoisomériques prédites par la théorie.

Dédoublement du dl-phtalate acide d' α -tétrahydrofuryl-méthyl-carbinol.

63 g. de l'isomère α - (voir ci-dessus) du dl-phtalate acide d' α -tétrahydrofuryl-méthyl-carbinol ont été dissous dans un litre d'acétone, et additionnés de 20 g. de brucine (tout se dissout). La solution a été concentrée à 200 cm³ par évaporation et a laissé déposer par refroidissement une récolte de cristaux du sel de brucine du (+) ester acide. On a régénéré des eaux-mères un phtalate acide de α , -14°. Nous donnons ces résultats à titre indicatifs : bien que nous n'ayons pas poussé davantage le dédoublement pour des raisons exposées dans la partie théorique, nous pensons qu'il serait relativement aisément effectué comme indiqué ci-dessus.

Préparation du dl-acétate de α -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol.

3,7 g. du dl-carbinol ont été ajoutés à une solution de 3,2 g. de pyridine dans 4 g. d'anhydride acétique. Le mélange a été chauffé au bain-marie pendant une heure, puis versé dans de l'eau (150 cm³). Il s'est séparé une huile que l'on a reprise par l'éther, la solution étherée a été lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis avec une solution de carbonate de sodium et enfin à l'eau. Après avoir séché et éliminé l'éther, on a obtenu une huile de bonne odeur ayant P. E. 97°/25 mm.

Analyse Trouvé C 60,5 H 8,8 Calculé pour $C_9H_{14}O_2$ C 60,8 H 8,9

Préparation du phtalate acide d' α -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol.

On a ajouté 3,2 g. de (+)-carbinol saturé ayant α 5893 + 3°,31 (1,5 cm.) à une suspension de 4 g. d'anhydride phtalique dans 8 g.

de pyridine. Le mélange a été ensuite gardé 3 heures $1/2$ à 50° , puis traité de la façon habituelle. L'huile résultante abandonnée dans un exsiccateur à vide montra, au bout d'un mois, une tendance à se séparer en un mélange de cristaux et d'huile. Le tout a été alors redissous dans de l'éther, et le solvant chassé au bain-marie. L'huile résultante a été mise dans un exsiccateur pendant une nuit. Cette huile était douée du pouvoir rotatoire.

$[\alpha]_{D_{20}}^{25} + 22^{\circ},35$, $[\alpha]_{D_{18}}^{25} + 24^{\circ},30$, $[\alpha]_{D_{40}}^{25} + 27^{\circ},51$, $[\alpha]_{D_{35}}^{25} + 51^{\circ},41$ (l , 20 cm.; c , 83,40/0; t , 18°).

en solution chloroformique.

Nous avons pu séparer de cette huile deux sortes de cristaux : d'abord par précipitation lente d'une solution étherée par l'éther de pétrole, on obtient des cristaux de point de fusion $71-73^{\circ}$ totalement optiquement inactif (forme α -précédente) puis des eaux-mères des cristaux de point de fusion $67-68^{\circ}$ et dextrogyres à la lumière polarisée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) EMIL FISCHER, *Ber.*, 1894, 27, 3231.
- (2) FISCHER, *Ber.*, 1889, 22, 370; *Annalen*, 1892, 270, 68.
- (3) FISCHER, *Ber.*, 1904, 37, 2436.
- (4) MACKENZIE et VREN, *J. Chem. Soc.*, 1910, 97, 475.
- (5) TIPPENEAU, LÉVY et KAISER, *C. R.*, 1933, 196, 1407.
- (6) SMIRNOV, *Helv. Chim. Acta*, 1920, 3, 177.
- (7) JABOER et BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 175, 161.
- (8) LIFSCHITZ, *Z. Physik. Chem.*, 1923, 105, 27.
- (9) TSCHUGAEFF et SOKOLOFF, *Ber.*, 1907, 40, 3464; 1909, 42, 55.
- (10) FISCHER, *Ber.*, 1901, 34, 629.
- (11) FISCHER et SLIMMER, *Ber.*, 1903.
- (12) COHEN et WHITELEY, *J. Chem. Soc.*, 1901, 79, 1305.
- (13) KIPPINO, *Proc. C. S.*, 1900, 16, 226.
- (14) HARTWALL, *Inaug. Dissert. Helsingfors* 1904.
- (15) MARCKWALD, *Ber.*, 1904, 37, 349.
- (16) *Ber.*, 1905, 38, 2165.
- (17) COHEN et PATTERSON, *Ber.*, 1904, 37, 1012.
- (18) MARCKWALD, *Ber.*, 1904, 37, 1368.
- (19) ERLÉNMEYER et LANDSBERGER, *Biochem. Z.*, 1914, 64, 366.
- (20) MARCKWALD et MACKENZIE, *Ber.*, 1899, 32, 2130; 1905, 38, 810; 1906, 39, 3654.
- (21) GARDNER, PERKIN et WATSON, *J.C.S.*, 1910, 97, 1763; Hilditch, *A. Concise History of Chemistry* (London 1911), p. . — LEUCHS et WUTKE, *Ber.*, 1913, 46, 2426; *Annual Reports*, 1915, 12, 114, 103. — KOMATSU, *Mem; Coll. Sci. Kyoto*, 1916 (10), 371. — JABOER, *Lecture of the principle of Symmetry* (Amsterdam 1917); 1st Edition, p. 290. — WEISS, *Monatsh.*, 1919, 40. — *Stereochemistry* (London, 1919), p. 43-44; *Annual Reports*, 1920, 17, 74: and various other references.
- (22) *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, 1249.
- (23) *J. Chem. Soc.*, 1909, 95, 1105.
- (24) *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 688; *ibid.*, 1909, 95, 544.
- (25) GRIGNARD, *C. R.*, 1902, 135, 627.
- (26) VAVON et JACOBOWICZ, *C. R.*, 1933, 196, 1614.
- (27) KENYON, *Papers in the, J. Chem. Soc. from.*, 1909, 1938.
- (28) DUVASN et KENYON, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 621.

(29) Denis DUVEEN, *C. R.*, 1938, 206, 1974.

(30) PIERCE et ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, 47, 1093. — VOORHEES et ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, 44, 1397. — CAROTHERS et ADAMS, *ibid.*, 1923, 45, 1071. — ADAMS et SHRINER, *ibid.*, 1923, 45, 2171. — KAUFMANN et ADAMS, *ibid.*, 1923, 45, 3029; 1923, 45, 2171. — KAUFMANN et ADAMS, *ibid.* — SHRINER et ADAMS, *ibid.*, 1924, 46, 1083. — CAROTHERS et ADAMS, *ibid.*, 1925, 47, 1047. — CAROTHERS et ADAMS, *ibid.*, 1924, 46, 1675.

(31) LEVENE et ROTHEN, *J. org. Chem.*, 1937, 1, 95.

(32) *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 195.

Pour un aperçu général du problème consulter :

« La synthèse asymétrique », par J. P. MATHIEU, Paris, 1935.

« Asymétrie Synthèse » RITCHIE, St. Andrews, 1933.

« La question de la synthèse asymétrique » BOUSSET, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 479.

Collège de France.
Paris.

Battersea Polytechnic.
London.

N° 14. — Hydrogénation sélective sous pression réduite de l'huile d'Olive et de ses acides gras, par R. ESCOURROU et P. SAVARY.

(23.6.1939.)

Pour montrer la fixation sélective de l'hydrogène sur l'huile d'olive et ses acides gras, on opère sous différents vides, et l'examen des courbes représentant les variations d'indices d'iode (apparition de paliers), laisse voir une sélectivité très marquée, à condition d'hydrogéner sous des pressions suffisamment réduites.

L'un de nous a déjà mis en évidence le double avantage que présente l'hydrogénation des huiles de coprah et d'arachide sous pression réduite (1) :

a) pour un même durcissement, la consommation d'hydrogène est plus faible, par suite de la formation d'acide isooléique solide en proportion plus élevée.

b) le produit obtenu est de meilleure qualité (absence, notamment, de toute « odeur d'hydrogénation » et plus grande digestibilité parce que plus insaturé à degré de durcissement égal).

Nous avons essayé d'étendre ces résultats au cas de l'huile d'olive, dont nous avons également hydrogéné les acides gras.

Les caractéristiques de l'huile primitive étaient :

$$n_D^{20} = 1,4720 \quad d_4^{20} = 0,912$$

Indice d'iode = 88,2 Indice de saponification = 0,912

P. M. moyen des acides gras insolubles 282,6

Acidité 0,10/0

Indice de sulfocyanogène = 69,5

Fluorescence jaune en lumière de Wood.

Mode opératoire. — 75 g. d'huile (ou d'acides gras) étaient introduits dans un ballon pour distillation dans le vide, avec colonne de

(1) R. ESCOURROU, *Bull. Soc. chim.*, 1939, 6, 191 et 360.

Vigreux, et additionnés de 10 cm³ d'une suspension à 30 0/0 de nickel de Raney dans un mélange alcool/éther.

Après avoir chassé ce mélange par chauffage préalable dans le vide, on faisait arriver l'hydrogène dans la masse par un tube capillaire, ou simplement effilé suivant le cas).

La marche de l'hydrogénation était déterminée par des prises d'essai périodiques, qu'on filtrait pour les séparer du catalyseur, et dont on prenait les indices d'iode.

I. — Hydrogénation de l'huile.

1° Dans le vide, $T=180^{\circ}$.

Elle est très lente, et nous avons dû ramener le vide successivement de 20 à 50, 100, 150, puis 250 et 380 m/m. Hg., en raison de la difficulté que nous rencontrions à poursuivre la réduction.

Après 36 h. 15, l'indice d'iode n'avait baissé que de 88,2 à 71,1, et cela fait apparaître pour l'huile d'olive une résistance bien plus grande à la fixation de l'hydrogène que dans les cas du coprah et de l'arachide précédemment étudiés, fait déjà observé à la pression ordinaire pour l'huile d'olive, et confirmé ici dans le vide.

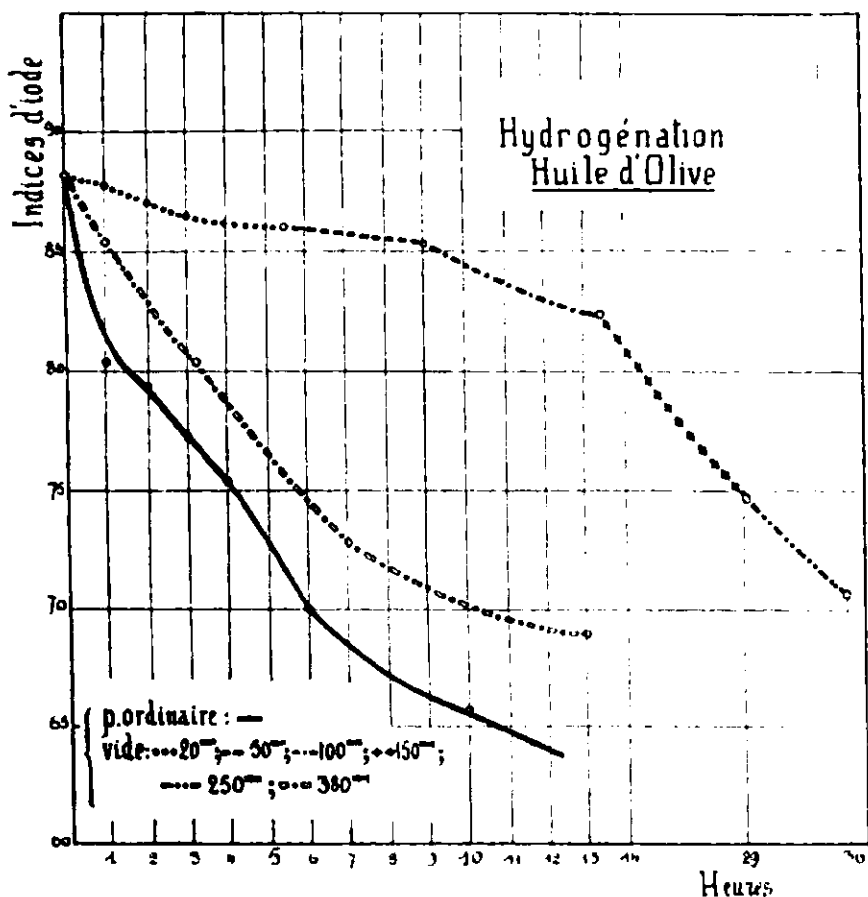


Fig. 1.

L'huile, d'ailleurs, brunit légèrement et la lenteur de l'hydrogénation vers la fin pourrait laisser soupçonner une fatigue du cata-

lyseur, mais cela est également en accord avec l'observation de Boehmer, maintes fois vérifiée depuis, que les acides gras à plusieurs doubles liaisons sont bien plus rapidement hydrogénés que l'acide oléique, et que la dernière étape oléique/stéarique se poursuit avec une vitesse sensiblement ralentie.

La courbe des indices d'iode présente plusieurs paliers, ceux-ci pouvant correspondre à l'hydrogénation des différents glycérides d'acides gras moins saturés que l'acide oléique. Nous avons alors pensé que, dans un deuxième essai, il conviendrait de franchir ces paliers en opérant sous un vide moins poussé :

2°) *Sous 380 m/m., $T=180^{\circ}$.*

L'indice d'iode descend un peu moins vite qu'à la pression atmosphérique, ainsi qu'il fallait s'y attendre, mais régulièrement.

La courbe ne fait pas apparaître, cette fois, de sélectivité appréciable ; cette sélectivité était, au contraire, très nette sous des vides plus poussés, à tel point que, sous 20 m/m, par exemple, lorsque les produits les plus insaturés avaient été transformés, il était impossible d'avancer plus loin l'hydrogénation quelle que soit, ensuite, la durée du chauffage.

3°) *A la pression ordinaire, $T=180^{\circ}$.*

L'indice d'iode descend assez régulièrement, sans palier. On voit qu'il n'y a pas grande différence entre l'hydrogénation sous 380 m/m. et 760 m/m., et on peut en conclure que l'hydrogénation de certains composants de l'huile n'est, ici, véritablement sélective et exclusive qu'en opérant sous des pressions inférieures approximativement à 100 m/m.

4°) *A la pression ordinaire, $T=95^{\circ}$.*

On constate l'apparition de parties solides hydrogénées, déjà pour un indice d'iode voisin de 82, alors que ces mêmes parties solides ne se déposaient à la température ambiante de 18° , dans les essais précédents, que pour un indice d'iode de 78-79. Cette remarque permettait de supposer qu'à 95° , bien que l'hydrogénation soit beaucoup plus lente, il se formerait davantage d'isooléique, et cela semblerait indiquer une influence de la température sur l'orientation de l'hydrogénation. Néanmoins nous n'avons pas procédé au dosage de ce dernier, comme nous l'avions fait, précédemment, dans le cas de l'huile d'arachide.

Comparaison des produits obtenus :

Fluorescence. — Sous la lumière de Wood, la fluorescence des produits hydrogénés à 180° et 760 m/m est très faiblement jaune.

Odeur. — L'huile hydrogénée à la pression ordinaire prend facilement une nette odeur de chandelle, dont on ne trouve pas trace dans l'huile hydrogénée à 180° , sous 380 m/m.

Saveur. — L'huile primitive avait un goût fruité qu'elle perd rapidement dans le vide. L'huile hydrogénée sous 880 m/m. et celle

hydrogénée sous un vide plus grand ne contractent pas le goût particulier de l'huile hydrogénée à la pression normale.

Couleur. — L'huile est en grande partie décolorée dès le début de l'hydrogénation, avant l'apparition de tout dépôt.

II. — Hydrogénation des acides gras.

Ils ont été préparés par la méthode de Dalican. 200 g. d'huile nous en ont fourni 192 g., pour lesquels nous avons déterminé les caractéristiques ci-dessous :

$$n_D^{20} = 1,4498$$

Indice d'iode = 92,2 P. M. moyen = 292,6.

Fluorescence jaune pâle à la lumière Wood.

1°) A la pression ordinaire, $T=180^\circ$.

La courbe des indices d'iode descend rapidement sans laisser apparaître de palier (fig. 2).

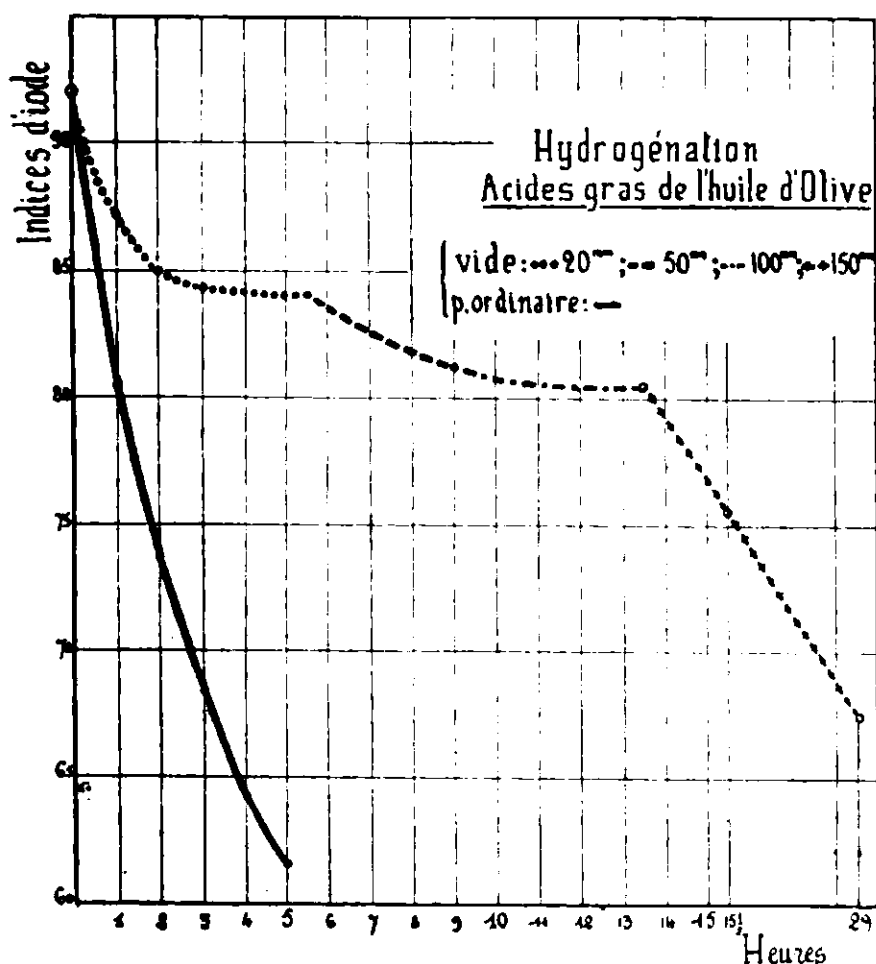


Fig. 2.

2°) Dans le vide, $T=180^\circ$.

Les pressions et les durées successives d'hydrogénation ont été les mêmes que pour l'huile.

L'allure de la courbe des indices d'iode est assez identique à celle de l'huile et fait ressortir la même sélectivité.

Mais l'on remarque, toutefois, que la fixation d'hydrogène, surtout au début, est nettement plus rapide sur les acides gras que sur l'huile, et cela confirme ce que l'un de nous avait déjà constaté dans le cas des huiles d'arachide et de coprah.

N° 15. — Microréaction et microdosage de l'argent et du mercure ; par G. BOUILLOUX.

(24.6.1939.)

Cette méthode de microdosage pour l'argent et le mercure est basée sur une réaction chimique bien déterminée, contrairement à beaucoup de dosages colorimétriques qui reposent sur la formation de composés colorés, souvent mal définis chimiquement.

Notre procédé repose sur la réaction des sels d'argent et de mercure sur un dérivé de bleu de méthylène : l'iodomercurate de tétraméthylthionine, corps stable et insoluble qui libère son colorant en quantité proportionnelle à la dose d'argent ou de mercure mise à son contact, à l'état de sel soluble.

Principe de la méthode. — Le bleu de méthylène, comme la plupart des colorants basiques, est précipité de ses solutions par les réactifs généraux des alcaloïdes. Les précipités obtenus sont, en général, notablement solubilisés (ou dissociés) par l'eau pure qu'ils colorent en bleu. Seul, l'iodomercurate est rigoureusement insoluble dans l'eau pure ou légèrement acide, et il réagit sur les sels d'argent, suivant le schéma :



Le colorant libéré à l'état de sel soluble, teinte fortement la liqueur en bleu. En théorie, 1 partie d'argent libère approximativement 3 parties de colorant. En pratique, la réaction est limitée à 80 0/0 environ, car, à l'échelle microchimique, l'iodure d'argent n'est pas rigoureusement insoluble. Mais les résultats sont constants si l'on opère dans des conditions sensiblement constantes.

Préparation du réactif. — L'obtention d'un iodomercurate de bleu de méthylène suffisamment pur est le seul point délicat de la méthode. On précipite le bleu de méthylène pharmaceutique en solution à 1 0/0 par l'iodomercurate de potassium obtenu en saturant d'iodure mercurique une solution concentrée d'iodure de potassium.

Pour effectuer la précipitation, il faut employer un excès de réactif, car un excès de bleu serait adsorbé par le précipité et il serait presque impossible d'avoir une eau de lavage incolore; le précipité, lavé longuement, a adsorbé une petite quantité d'iodomercurate de potassium, suffisante pour le rendre insensible à de petites quantités d'argent. On le sensibilise en le lavant sur filtre avec une solution de bleu de méthylène au dix-millième, jusqu'à

filtrat légèrement coloré; on le lave alors à l'eau acétique, puis 2 ou 3 fois, par décantations à l'acide acétique à 40-50 0/0 et on le conserve en suspension dans l'eau légèrement acétique qui doit être tout à fait incolore après dépôt du précipité. Le réactif ne s'altère pas après plusieurs mois de repos (à froid et à l'obscurité). Il devient même d'un emploi plus facile, car les fines particules ont tendance à flocculer, ce qui rend plus rapide le dépôt au cours du dosage.

Le précipité, séché à 100°, semble avoir la composition :



ce qui le classerait dans le groupe II des iodo-mercures d'alcoïdes suivant la classification de M. François et L. G. Blanc (1).

Analyse	I_2Hg	Bleu de méthylène exprimé en chlorure à $3H_2O$
Calculé..	35,6	58,5
Trouvé..	34,8	56,8

Mode opératoire. — Il faut opérer en milieu peu acide car le réactif cède du colorant aux acides concentrés. Le mieux est d'opérer en milieu acétique à 3-4 cm³ du liquide à examiner et approximativement neutralisé, on ajoute une goutte d'acide acétique et 5 gouttes de la suspension d'iodomercure de bleu de méthylène (à quelques pour cent), on agite quelques minutes et on laisse reposer jusqu'à ce que le liquide surnageant soit limpide. On compare alors la coloration à celle obtenue avec des étalons préparés en diluant convenablement du nitrate d'argent N/100. Il est d'ailleurs préférable de reconstituer ces étalons avec du colorant pur. On évite ainsi le dépôt du réactif en excès.

Le dépôt du précipité demande un temps très variable selon le milieu (5 minutes à plusieurs heures). Il faut qu'il soit complet, une opalescence du liquide donne, en effet, des résultats par excès.

Sensibilité. — Couleur bleue encore nette (sur fond blanc) avec un gamma d'argent par cm³, soit une concentration de 10⁻⁶. Si l'on admet qu'il faut 1 cm³ de solution pour effectuer la réaction, on peut déceler ainsi un gamma d'argent. La sensibilité est du même ordre pour le mercure à l'état de sel mercurique mais la proportionnalité entre le colorant libéré et le métal présent, semble moins régulière que pour l'argent. La réaction s'applique aussi aux sels mercuriels mais, évidemment, avec une sensibilité deux fois moindre. Le dosage colorimétrique s'applique à des concentrations en argent variant de 1 à 35 gammas par cm³. La précision est de 5 à 10 0/0. Elle est maximum entre 5 et 20 gammas par cm³.

Spécificité. — Il semblerait, *a priori*, que les métaux donnant des iodures insolubles pourraient réagir sur le réactif comme les sels d'argent et de mercure. L'expérience montre qu'il n'en est rien, et les sels de plomb, de cuivre, de palladium, n'ont aucune action. Il en est de même des sels alcalins, alcalino-terreux, de zinc, de cadmium, d'aluminium, de magnésium, de manganèse, de

(1) M. FRANÇOIS et L. G. BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 31, 1904.

bismuth, d'étain, d'antimoine. La présence de ces métaux en quantité 1000 fois supérieure à celle de l'argent ne modifie pas d'une façon appréciable la sensibilité de la réaction. Les métaux donnant des ions colorés tels que le nickel, le cobalt, le chrome, l'uranium, en quantité notable, faussent forcément les résultats par leur teinte propre, bien qu'ils n'agissent pas sur le réactif. Les sels de cérium, à une concentration assez forte, donnent une coloration fugace, violette, suivie de la libération du bleu. Dilués fortement, ils n'agissent plus. Il est évident que la présence d'anions précipitant le bleu de méthylène (CrO_4^{--} , AuCl_4^- , PtCl_6^{--} , FeCy_6^{----} , etc...), rendra le dosage impossible. Il en sera de même des corps libérant l'iode des iodures (NO_3H concentré... FeCl_3 , etc...).

L'hydrogène sulfuré et les sulfures solubles peuvent également libérer le colorant en détruisant le complexe par sulfuration du mercure.

Influence des halogènes. — La présence d'halogène dans la solution fausse les résultats par précipitation de l'argent. Néanmoins, en présence de chlore, on trouve toujours des traces d'argent (1 à 3 gammes par cm^3) car l'insolubilité du chlorure d'argent n'est pas absolue. Cette légère solubilité diminuera notablement la précision d'un microdosage de chlore fait par titrage de l'argent en retour. L'erreur pourra atteindre 25 0/0.

La réaction commune au mercure et à l'argent peut être rendue spécifique par deux essais, le deuxième étant fait après addition d'un peu de chlorure. Dans le cas de l'argent, le deuxième essai est négatif (ou presque).

Quelques applications. — Nous avons essayé d'appliquer cette réaction à quelques cas pratiques.

1^{er} Exemple. — *Identification d'un objet en argent sans le détériorer.* On dépose une trace d'acide nitrique (quelques centièmes de mm^3) puis après quelques minutes, une goutte de réactif. Elle se colore fortement en bleu.

2^e Exemple. — *Dosage des halogènes.* On peut effectuer le dosage habituel des halogènes avec une solution titrée de nitrate d'argent en appréciant le virage par des touches faites en prélevant une suspension très légère (quelques millièmes) du réactif. On peut, par cette méthode, doser un mélange de chlorure et d'iodure sans les séparer, en faisant deux titrages : un premier avec une solution titrée d'argent qui donnera les halogènes totaux, et un deuxième avec une solution titrée de nitrate mercurique qui donnera le titre en iode seulement.

3^e Exemple. — *Dosage de l'argent dans le plomb et ses composés.*

1) Nous avons pu évaluer le titre en argent d'un plomb argentifère à un millième d'argent en dissolvant 0,2 g. de ce plomb dans quelques cm^3 d'acide nitrique, revenant en milieu acétique, ajustant à 20 cm^3 et ajoutant 5 gouttes du réactif à 4 cm^3 de cette solution.

2) Un nitrate de plomb commercial mis en solution à 20 0/0 et soumis à l'action de l'iodomercurate de bleu de méthylène a donné une concentration en argent de 10^{-5} , c'est-à-dire que ce sel contenait : 0,005 0/0 d'argent.

3) Tous les acétates de plomb commerciaux nous ont donné un titre en argent presque nul. Cela provient d'une notable proportion d'halogènes présente dans ces sels (10^{-5} en moyenne) et plus que suffisante pour précipiter des traces d'argent de l'ordre de celles trouvées pour le nitrate de plomb ci-dessus.

N° 16. — Spectres d'absorption. III. Les spectres de l'anthracène, de l'octahydroanthracène et du perhydroanthracène, dans l'ultraviolet, par P. M. HEERTJES et H. I. WATERMAN.

(29.6.1939.)

L'anthracène chimiquement pur (F. $216^{\circ},0-216^{\circ},6$ C) fut étudié dans l'hexane. Le spectre et le point de fusion ne se modifiaient pas après un traitement par l'acide sulfurique (concentration 30 0/0), suivi par un lavage avec une solution de HOK dans l'eau (solution 2 fois normale) et après deux recristallisations dans le toluène.

Vu l'absorption très intense de l'anthracène, surtout aux environs de $252\text{ m}\mu$, il sera permis de supposer, que le spectre en question est bien le spectre de l'anthracène. Dans la fig. 1 ce spectre (mesuré par M. A. C. Cranendonk) est représenté par la courbe 1. La forme de cette courbe est conforme à celle de Radulescu et Ostrogovich (1); la hauteur diffère pourtant considérablement (une unité en $\log E$). Il s'agit probablement d'une erreur, faite par les chercheurs mentionnés; la courbe de Pestemer et Cecelsky (2) se trouve bien en effet de la même hauteur que la nôtre. Cependant la forme de la courbe de Pestemer et Cecelsky diffère un peu de la nôtre; les petits sommets à $\lambda = 310$ et $324\text{ m}\mu$ y manquent.

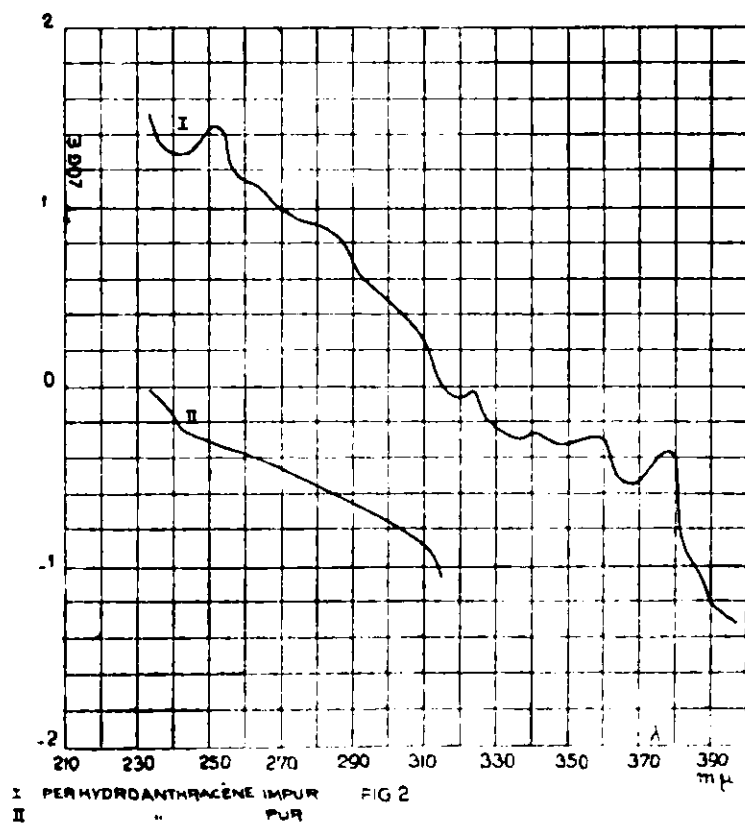
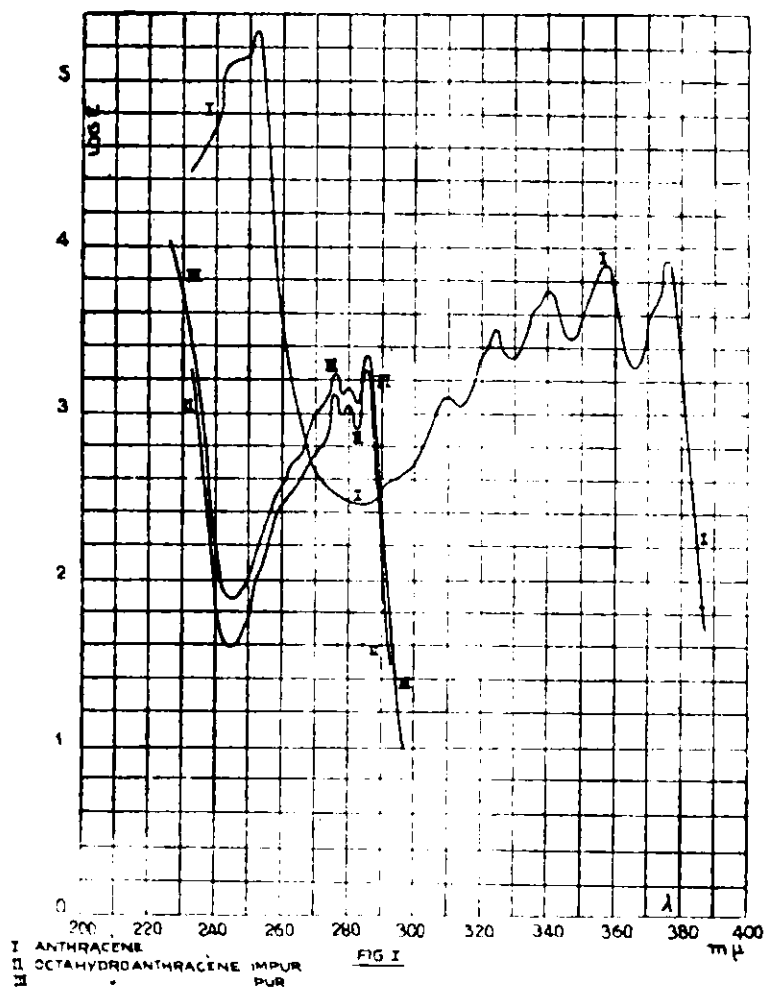
Dans la fig. 1 on trouve en même temps le spectre d'absorption de l'octahydroanthracène (II et III) étudié dans l'hexane.

La courbe II (établie par M. A. C. Cranendonk) est le spectre d'une substance (F. $71-72^{\circ}$ C, $n_D^{20} = 1,5364$, $d_4^{20} = 0,9684$), qui restait après lavage avec de l'alcool froid (96 0/0 en vol.) d'un produit formé par hydrogénation de l'anthracène; opération pendant laquelle 8,3 atomes d'hydrogène furent consommés.

La courbe III (établie par M. W. Folkersma) représente le spectre d'une substance (F. $72^{\circ},9$ C, $n_D^{20} = 1,5372$, $d_4^{20} = 0,9703$) (3), préparée d'une manière analogue, mais recristallisée plusieurs fois dans l'éthanol, jusqu'à ce que le spectre et les constantes mentionnées ne se modifient plus.

La courbe III peut alors être considérée comme le spectre de l'octahydroanthracène pur, tandis que la courbe II se rapporte à un produit impur, souillé probablement par le perhydroanthracène.

Dans la fig. 2, la courbe II donne le spectre d'absorption (établi par M. A. C. Cranendonk) d'un mélange de perhydroanthracènes (F. $45-60^{\circ}$ C, $n_D^{20} = 1,4685$). Ce mélange provient d'une hydrogénation de perhydroanthracènes (impurs), prolongée jusqu'à disparition complète des sommets dans la courbe d'absorption, ce qui

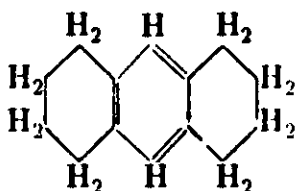


prouve qu'aucune trace d'anthracène ou d'octahydroanthracène n'est plus présente. La courbe II de la fig. 2 montre aussi tout le caractère du spectre d'absorption d'un carbure d'hydrogène cyclique saturé, comme par exemple le cyclo-hexane.

Il est pourtant possible, comme pour tous ces hydrocarbures saturés, que la présence de quantités minimales d'impuretés non aromatiques ait encore une influence sur la hauteur et l'inclinaison de la courbe. A savoir en ce cas spécial, qu'il s'agit d'un mélange d'isomères.

Le mélange de perhydroanthracènes impurs mentionné donne un spectre d'absorption représenté par courbe I dans la fig. 2. Les sommets aux longueurs d'ondes λ voisines de 252, 324, 357 et 378 $m\mu$ montrent que ce produit est sans doute contaminé par l'anthracène, tandis que la partie de la courbe aux environs de 275 $m\mu$ (attendu que dans la courbe de l'anthracène se trouve à cette place un minimum) fait supposer la présence d'octahydroanthracène. Cependant la quantité d'anthracène, présente dans le produit en question (calculée à l'aide du log E du sommet à 252 $m\mu$), est très faible, à savoir environ 0,01 0/0.

En examinant la courbe de l'octahydroanthracène (courbe III fig. 1), la première impression est que le produit en question ressemble comme caractère à un alcoyl-benzène (4). D'après G. Schroeter (5) l'octahydroanthracène en effet serait un produit benzénique, de structure :



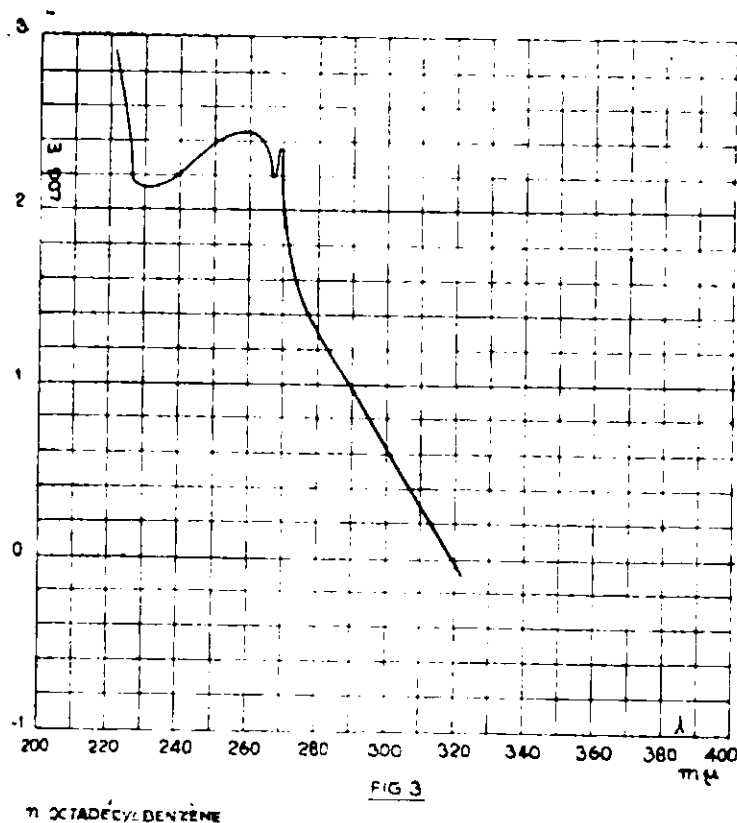
Cependant il y a une différence entre la courbe III et celle des benzènes alcoylés ; la courbe III est déplacée vers des longueurs d'onde plus grandes et a des valeurs plus élevées pour log E.

Ce déplacement peut être le corrolaire du fait, que dans l'octahydroanthracène les groupes « alcoyles » sont fixés chacun en deux places dans le noyau benzénique.

Pour étudier cette question plus profondément, il sera utile de comparer, au sein de l'hexane d'une part, les spectres du *n*-butylbenzène et du tétrahydronaphtalène (6), d'autre part ceux du di-*n*-butylbenzène et de l'octahydroanthracène. Malheureusement dans la littérature on ne trouve pas le spectre du dibutylbenzène. Néanmoins, si l'on considère l'analogie, qui existe entre les spectres d'absorption des alcoylbenzènes, trouvés dans la littérature (4) avec celui du *n*-octadécylbenzène ($F. 32^{\circ}, 8 C, n_D^{40} = 1,4730, n_D^{73,5} = 1,4600, d_4^{25} = 0,8487, d_4^{73,5} = 0,8224, \sigma_{50^{\circ} C} = 30,85$ (7), étudié dans l'hexane avec la collaboration de M. D.W. van Krevelen (fig. 3), on est amené à prendre au lieu du spectre du dérivé dibutylé celui du diméthylbenzène.

En rapport avec la structure supposée de l'octahydroanthracène et l'effet dirigeant du groupe CH_3 vers les places *o.* et *p.* nou

avons pris des trois xylènes le méta-xylène (8) comme dialcoylbenzène.



Des quatre substances mentionnées nous avons examiné la partie la plus caractéristique de leur spectre d'absorption, c'est-à-dire le sommet aigu situé à la longueur d'onde la plus grande. Dans le tableau ci-dessous on trouve la position du sommet aigu :

	λ en $m\mu$	Différence	$\log E$	Différence
1) n. butylbenzène.....	269	5	2,36	0,52
2) Tétrahydronaphtalène.	274		2,88	
3) m. xylène.....	273	12	2,36	0,99
4) Octahydroanthracène.	285		3,35	

La différence que l'on observe entre 1) et 2) indique, que lorsque dans le butylbenzène le groupe butyle est fixé à deux places en position ortho dans le noyau benzénique, il en résulte que la courbe d'absorption dans l'ultraviolet se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes et vers des valeurs plus grandes pour $\log E$. Alors par la cyclisation du groupe butyle la substance est donc devenue optiquement moins saturée, probablement par suite d'une tension causée par la formation du cycle saturé.

Les différences entre 3) et 4) qui sont presque deux fois plus grandes que celles entre 1) et 2), démontrent que selon toute apparence dans l'octahydroanthracène se trouvent deux de ces groupes cycliques saturés. Ce fait est d'accord avec la formule de Schroeter pour l'octahydroanthracène, représentant deux groupes butyle, chacun d'eux étant fixé à deux places en position ortho dans un noyau benzénique.

Il nous a semblé utile de signaler les régularités mentionnées. Néanmoins il sera nécessaire de vérifier les faits constatés par un plus grand nombre d'observations sur des hydrocarbures analogues. Les auteurs s'occupent de ce problème.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. RADULESCU et G. OSTHOGOVICH, *Ber.*, 1931, 64, 2233.
- (2) M. PESTEMER et J. CECILSKY, *Sitzungsber. Ak. Wiss. Wien.*, (IIb), 1931, 140, 541.
- (3) Pour une description plus précise des conditions de la préparation des substances en question et des produits analogues mentionnées ci-dessous, comparez : H. I. WATERMAN, J. J. LEENDERTSE et A. C. CRANENDONK, *Rec. Trav. Chim.*, 1939, 58, 83.
- (4) M. PESTEMER et GÜBITZ, *Sitzungsber. Ak. Wiss. Wien*, 1934, 143, 340.
- (5) G. SCHROETER, *Ber.*, 1924, 57, 2003.
- (6) R. A. MORTON et A. J. A. DE GOUVEIA, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 916.
- (7) H. I. WATERMAN, J. J. LEENDERTSE et D. W. VAN KREVELIN, *J. Inst. Petr. Techn.*, 1939 (va paraître bientôt).
- (8) KLINOSTEDT, Documentation, Critical Tables V, p. 361.

(Delft, Laboratoire de Chimie Industrielle
de l'Ecole Polytechnique Supérieure, Mai 1939.)

N° 17. — Sur l'acide paracyclohexylphénoxyacétique et quelques-uns de ses dérivés, par MM. Daniel BODROUX et André CHATENET.

(3.7.1939.)

L'acide paracyclohexylphénoxyacétique s'obtient avec un bon rendement en faisant agir à chaud un monochloracétate alcalin sur le paracyclohexylphénate de sodium en solution alcoolique, puis en traitant par ClH le produit de la réaction ; ses sels d'ammonium, de sodium, de baryum, de cuivre et d'argent ont été préparés. Les alcools méthylique et éthylique ne réagissent pas sur cet acide en présence d'un deshydratant, mais les esters correspondants se préparent facilement par double décomposition entre le sel d'argent et les iodures de méthyle et d'éthyle. L'amide s'est formée dans l'action à chaud de l'ammoniac sur le paracyclohexylphénoxyacétate de méthyle en solution hydroalcoolique.

L'un de nous ayant indiqué une méthode d'obtention facile du paracyclohexylphénol (1) et disposant d'une quantité importante de ce corps nous l'avons utilisée pour préparer l'acide paracyclohexylphénoxyacétique et quelques-uns de ses dérivés.

(1) *Ann. Chim.* [X], tome XI, pages 550 et suivantes.

Acide paracyclohexylphénoxyacétique.

Pour obtenir cet acide nous avons maintenu à l'ébullition pendant 3 heures une solution de 18 g. de soude, 34 g. de paracyclohexylphénol, 19 g. d'acide monochloracétique dans 400 g. d'alcool éthylique. Au début le contenu du ballon était limpide, mais après 3/4 d'heure il a commencé à se déposer une substance gélatineuse dont la compacité est allée en augmentant et où se sont creusés des canaux permettant la circulation de l'alcool bouillant.

Cette masse séparée de la solution qui l'imprégnait par filtration à la trompe, a fourni un solide blanc, constitué par un mélange du sel de sodium de l'acide organique cherché, de chlorure de sodium et d'un peu de paracyclohexylphénate de sodium n'ayant pas réagi.

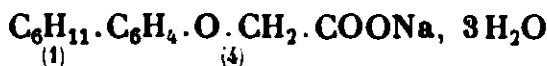
En traitant ce mélange par l'alcool à 75° bouillant, seul le chlorure de sodium ne s'est pas dissous, et il a été éliminé par filtration. Le liquide filtré en se refroidissant a laissé déposer du paracyclohexylphénoxyacétate de sodium en belles paillettes blanches.

La dissolution alcoolique primitive filtrée et le liquide qui avait laissé déposer les cristaux ont été mélangés; l'addition d'une quantité suffisante d'un acide minéral en a précipité un mélange de paracyclohexylphénol et d'acide paracyclohexylphénoxyacétique.

Le précipité ayant été recueilli et traité par une solution tiède de carbonate de soude, l'acide seul s'est dissous, puis après libération par addition de ClH il a été joint à celui précédemment obtenu (Rendement brut de l'opération 72 0/0, et, si l'on tient compte du paracyclohexylphénol récupéré, 97 0/0).

L'acide paracyclohexylphénoxyacétique cristallise dans le benzène en paillettes blanches fusibles à 151-152°; l'eau n'en dissout à 15° que 0,075 g. par litre.

Analyse	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2$
C	71,10-71,62-71,80	71,79
H	7,70-7,71-7,96	7,69
P. M. (dans $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$)	235	234

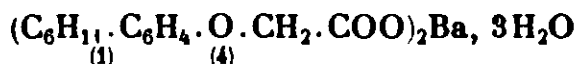
Paracyclohexylphénoxyacétate de sodium.

A l'acide en suspension dans de l'eau à 80° nous avons ajouté goutte à goutte une solution de soude diluée (à 5 0/0) jusqu'à complète dissolution. Par refroidissement le sel s'est déposé; une nouvelle cristallisation dans l'eau l'a fourni en paillettes blanches qui, à l'analyse ont donné les résultats suivants :

Analyse	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Na}, 3\text{H}_2\text{O}$
H_2O	17,31	17,42
Na	7,38-7,48-7,37	7,42
Acide paracyclohexylphénoxyacétique	75,56-75,20	75,48

Nous avons déterminé la teneur en acide organique en le déplaçant, d'un poids connu de sel, par l'acide chlorhydrique. Le précipité formé, lavé, filtré, puis dissous dans l'alcool a été dosé à l'aide d'une solution alcoolique de soude titrée.

Paracyclohexylphénoxyacétate de baryum.

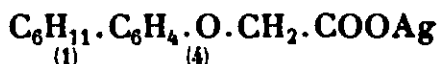


Ce corps a été obtenu par double décomposition entre une solution chaude du sel de sodium et une solution neutre de chlorure de baryum.

Le précipité après lavage pour éliminer l'excès de chlorure a été dissous dans l'eau chaude; par refroidissement le sel a cristallisé en fines aiguilles blanches.

Analyse	Trouvé	Calculé pour $(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2\text{Ba}, 3\text{H}_2\text{O}$
H_2O	7,90 - 8,16	8,21
Ba	20,03 - 20,81	20,88

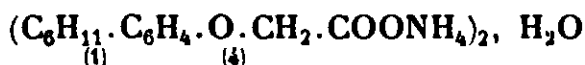
Paracyclohexylphénoxyacétate d'argent.



Préparé par double décomposition entre le sel de sodium et le nitrate d'argent, il se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, se colorant à la lumière.

Analyse	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Ag}$
Ag	31,18 - 31,17 - 31,25	31,65

Paracyclohexylphénoxyacétate d'ammonium.



Ce sel a été préparé en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque, à l'acide en suspension dans l'eau chaude, jusqu'à dissolution. On fait bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque.

Le solide qui s'est déposé par refroidissement, a été purifié par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Les paillettes blanches ainsi obtenues chauffées à 100° perdent de l'eau et de l'ammoniac; ayant dosé ce dernier corps dans le sel brut et dans le sel maintenu à 100° jusqu'à constance de poids, nous avons pu comme il suit déterminer le pourcentage d'eau.

Pour cent :

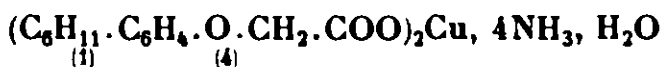
Perte de poids à 100°		
Eau et partie de l'ammoniac	6,90	7,08
Ammoniac fixe à 100°	3,07	3,07
Eau et ammoniac totaux	9,97	10,15
Moyenne	10,06	
Ammoniac total	6,21	

100 parties de sel brut contiennent donc :
 $10,06 - 6,21 = 3,85$ d'eau de cristallisation.

La composition du sel est la suivante :

	Trouvé	Calculé pour $(C_{11}H_{17}O_2NH_4)_2, H_2O$
H_2O	3,85	3,46
NH_3	6,21	6,54
Analyse		
C	64,53 - 64,58	64,61
H	8,57 - 8,50	8,46

Paracyclohexylphénoxyacétate de cuivre ammoniacal.



Nous avons préparé ce sel en dissolvant 5 g. d'acide dans une solution contenant 10 0/0 d'ammoniaque, puis en ajoutant, au liquide chauffé à 80°, un excès d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre.

Il se forme presque immédiatement au sein du liquide de grandes lamelles bleues, brillantes. Celles-ci après décantation et lavage à l'eau ammoniacale (l'eau pure les hydrolyse) ont été essorées avec soin, puis séchées à l'air. Elles ont donné à l'analyse les résultats suivants :

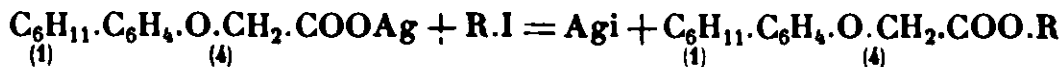
Analyse	Trouvé	Calculé pour $(C_{11}H_{17}O_2)_2Cu, 4NH_3, H_2O$
NH_3	10,67-10,70	11,02
H_2O		2,93
Perte de poids à 100° .	13,93-13,94	13,95
Cu.....	10,20-10,26	10,32

En chauffant ce sel pendant 15 heures à 100° il perd la totalité de son ammoniac et de son eau de cristallisation. Le produit résiduel (lamelles vertes) est le paracyclohexylphénoxyacétate de cuivre anhydre.

Analyse	Trouvé	Calculé pour $(C_{11}H_{17}O_2)_2Cu$
C	62,63	63,39
H	5,80	5,30
Cu	11,87 - 11,92	12,01

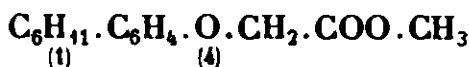
Les éthers méthylique et éthylique de l'acide paracyclohexylphénoxyacétique n'ont pu être obtenus par l'action directe de l'acide et de l'alcool en présence d'un déshydratant.

Pour les préparer nous avons fait agir sur le paracyclohexylphénoxyacétate d'argent l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle.



Aucun dissolvant n'a été utilisé.

Paracyclohexylphénoxyacétate de méthyle.



Le mélange de :

Sel d'argent.....	6,5 g.
Iodure de méthyle.....	5,0 g.

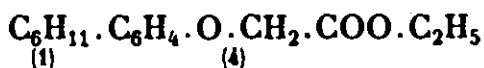
a été laissé 2 heures en contact à la température du laboratoire, puis additionné de 10 cc. d'éther; après filtration le solide resté sur le filtre (iodure d'argent) a été lavé à plusieurs reprises avec un peu d'éther.

L'évaporation de ces solutions étherées a laissé comme résidu un composé solide qui, dissous à chaud dans l'alcool à 50°, s'est déposé par refroidissement en longues aiguilles blanches fusibles à 39°.

Le rendement de l'opération a été presque théorique (97 0/0).

Analyse	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{17}O_2 \cdot CH_3$
C	72,00 - 72,31	72,58
H	8,13 - 8,05	8,06
P. M. (dans C_6H_6)	245	248

Paracyclohexylphénoxyacétate d'éthyle.



Le mode opératoire a été le même que précédemment, avec cette différence que nous avons mis en œuvre 6,5 g. d'iodure d'éthyle.

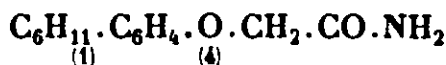
L'ester obtenu, avec un rendement de 96 0/0, a cristallisé dans l'alcool à 50° en lamelles blanches fusibles à 32°.

Analyse	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$
C	73,17 - 73,09	73,28
H	8,32 - 8,41	8,30
P. M. (dans C_6H_6)	254	262

Quand on fait agir l'ammoniac sur un ester composé on obtient une amide.

Nous avons appliqué cette réaction à une solution de 6,5 g. d'ester méthylique dans 10 g. d'alcool à 50°, chauffée au voisinage de l'ébullition, en la saturant de gaz ammoniac. L'amide moins soluble que l'ester dans l'alcool chaud, s'est déposée partiellement en fines aiguilles blanches et la cristallisation a été complète à la température du laboratoire. Les cristaux filtrés, lavés avec de l'alcool à 30°, puis séchés à l'air, fondent à 169-170°.

C'est la *Paracyclohexylphénoxyacétamide* :



Analyse	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{17}O_2 \cdot NH_2$
N	5,97	6,00

(Faculté des Sciences de Poitiers,
Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 18. — Sur la chloroalcoylation des éthers oxydes phénoliques. Synthèse des méthoxystyrolènes (Mémoire n° 1); par Raymond QUELET.

(5.7.1939.)

L'anisol et ses homologues se condensent avec les premiers termes des aldéhydes aliphatiques, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, d'après la réaction :

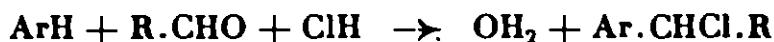


On obtient ainsi des α -chloroalcoylanisols, composés très actifs, ayant une grande tendance à se condenser sur eux-mêmes et qui ne peuvent être isolés à l'état pur.

Traités par la pyridine, ils perdent ClH en donnant les méthoxystyrolènes correspondants.

Dans ce premier mémoire, on étudiera plus spécialement la condensation de l'anisol avec l'éthanal, le propanal et les butanals, ainsi que l'utilisation des chlorures obtenus pour la préparation synthétique des vinyanisols qui en dérivent par élimination de ClH.

Si la littérature chimique est relativement riche en travaux sur la chlorométhylation des composés benzéniques, il ne semble pas qu'il ait été fait mention, avant la publication de mes premiers résultats (1), d'essais positifs ayant permis de réaliser directement la synthèse des dérivés α -chloroalcoylés par mise en œuvre de la réaction :



La condensation de l'aldéhyde acétique avec divers composés benzéniques a fait l'objet de quelques notes (2); mais dans tous ces travaux, la réaction, effectuée en présence d'acide chlorhydrique concentré ou d'acide sulfurique, ne conduit qu'à des dérivés de l' α -méthyldiphénylméthane.

Assez récemment, Chattaway et Calvet (3), Chattaway et Farinbolt (4) ont étudié la condensation des aldéhydes dichloracétique et trichloracétique avec quelques composés phénoliques. En opérant en présence d'acide chlorhydrique, ils ont obtenu des chlorures des types :



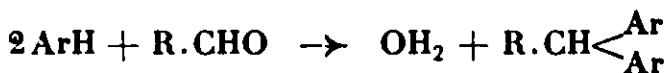
(1) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 905; *C. R.*, 1934, 199, 150 et 1936, 202, 956.

(2) CLAUZ et TRAINER, *Ber.*, 1896, 19, 3009. — LUNJAK, *J. Phys. Chim. Russe*, 1904, 36, 301. — ZINCKE, *Ann*, 1889, 255, 363. — FISCHER et CASTNER, *J. prakt. Chem.*, 1910, 80, 280.

(3) CHATTAWAY et CALVET *J. Chem. Soc.*, 1928, 133, 2913.

(4) CHATTAWAY et FARINBOLT, *J. Chem. Soc.*, 1931, 11 1828.

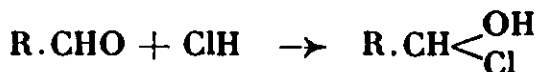
La méthode utilisée par ces auteurs consiste à chauffer le mélange renfermant l'aldéhyde chloré avec l'acide chlorhydrique concentré. Dans ces conditions, seuls les aldéhydes dichloracétique ou trichloracétique, qui ont une activité très fortement atténuée par la présence en α de deux ou de trois atomes de chlore, peuvent conduire à la réaction envisagée. Les aldéhydes simples, par contre, se résinifient ou fournissent des dérivés du diphénylméthane par une réaction de déshydratation :



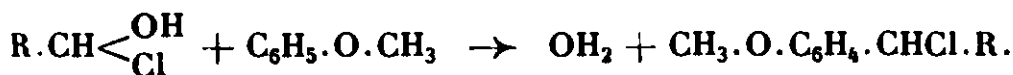
Dans le cas particulier des éthers-oxydes phénoliques, j'ai pu généraliser la réaction de chloro-alcoylation en saturant par le gaz chlorhydrique, un mélange d'éther phénolique et d'aldéhyde par un courant de gaz chlorhydrique, en présence ou sans catalyseur de déshydratation.

Les essais, qui ont porté sur les aldéhydes acétique, propionique et butyrique, montrent que la substitution s'effectue surtout en para par rapport au radical OCH_3 , ou en ortho, lorsque la position para est déjà occupée par un premier substituant.

Pour expliquer le mécanisme de la réaction, on peut admettre que, dans une première phase, il y a d'abord fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur la fonction aldéhyde et formation d'un alcool chloré :



Ce dernier, étant très instable (5), se condense aussitôt avec l'éther-oxyde phénolique, par exemple avec l'anisol, pour donner le dérivé α -chloralcoylé :



Cette condensation est plus rapide si on ajoute un catalyseur de déshydratation : chlorure de zinc ou acide phosphorique; mais, dans ces conditions, il apparaît toujours des proportions importantes de diméthoxy- α -alcoyldiphénylméthane qui résulte de l'élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique entre le chlorure initialement formé et l'anisol non transformé :



La préparation est assez délicate à conduire, en raison de l'extrême activité des chlorures formés et les conditions à réaliser pour obtenir un rendement notable sont variables suivant la nature de

(5) Celui qui dérive de l'aldéhyde acétique : $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ a pu être isolé : HANRIOT, *Ann. Chim.*, 1882, 22, 220.

d'aldéhyde envisagé et dépendent, d'autre part, pour un aldéhyde donné, de la constitution de l'éther-oxyde phénolique mis en œuvre.

L'aldéhyde acétique peut être utilisé avantageusement pour chloroétyler l'anisol et ses homologues ; les rendements sont en général de l'ordre de 40 0/0. La saturation par ClH doit, dans tous les cas, être effectuée à une température inférieure à 30°, car à partir de 35° l'aldéhyde acétique se résinifie rapidement sous l'action de l'acide chlorhydrique.

Le propanal donne de moins bons résultats ; la réaction, toutes choses égales d'ailleurs, est beaucoup plus lente qu'avec l'éthanal et, d'autre part, les chlorures qui prennent naissance sont plus actifs encore que les dérivés α -chloro-éthylés et se transforment rapidement en produits supérieurs.

Le butanal normal, par contre, se comporte très bien dans la réaction de chloroalcoylation. Il ne se résinifie pas comme l'éthanal lorsque la température s'élève et on peut prévoir qu'il sera possible de généraliser largement son emploi ; je pense qu'on doit pouvoir l'employer pour préparer synthétiquement les dérivés α -chlorobutylés de certains carbures aromatiques.

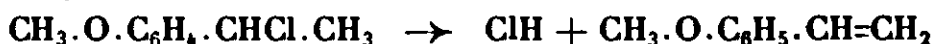
L'isobutanal, avec lequel j'ai fait un certain nombre d'essais ne semble pas convenir pour réaliser la synthèse des méthoxy α -chloroisobutylbenzènes. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne des produits de condensation complexes dont l'étude complète n'a pas encore été faite.

L'aldéhyde isoamylique semble susceptible de se prêter à la condensation envisagée, mais n'ayant pas fait jusqu'alors l'étude systématique de la réaction, il ne m'est pas possible de donner des précisions à son sujet.

Les composés α -chloroalcoylés dérivant des éthers-oxydes phénoliques sont peu stables et se condensent sur eux-mêmes avec une extrême facilité. Il importe d'effectuer tous les lavages à l'eau glacée et de ne pas les abandonner à eux-mêmes surtout en milieu anhydre.

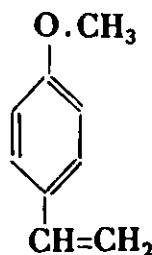
Ils ne peuvent être distillés même sous pression réduite ; ils perdent ClH en donnant une faible proportion de vinyanisols et surtout des résines.

Cette instabilité, si elle rend impossible la purification de ces chlorures, n'est pas un obstacle à leur utilisation. Employés immédiatement, à l'état brut, après un lavage convenable, ils constituent des matières premières très actives pouvant être utilisées avantageusement pour la réalisation d'un certain nombre de synthèses. En particulier, par simple déchlorhydratation, ils conduisent aux vinyanisols :



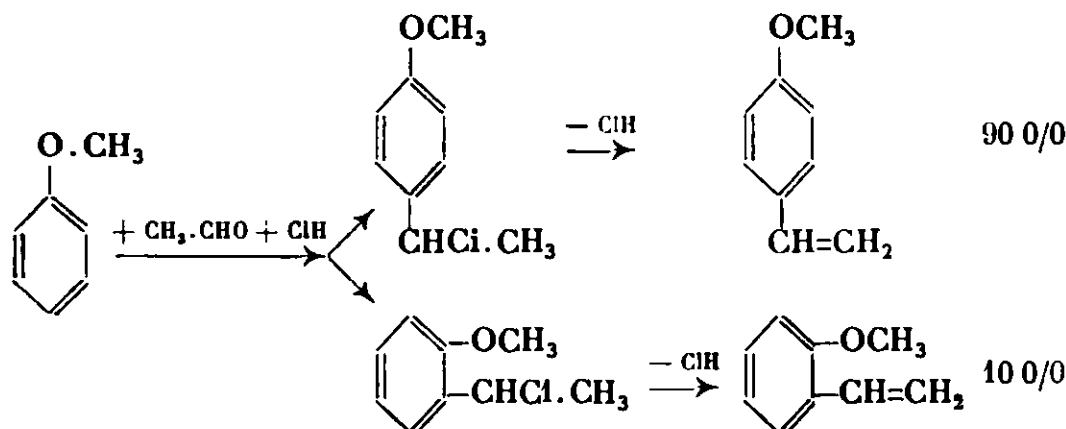
Dans le présent mémoire, j'envisagerai successivement la chloroéthylation, la chloropropylation et la chlorobutylation de l'anisol et je montrerai l'utilisation des chlorures obtenus pour la synthèse du para-vinyanisol, de l'anéthol et du para-méthoxy Δ_1 -buténylbenzène.

I. — *Chloroéthylation de l'anisol :*
Synthèse du para-méthoxystyrolène (C₉H₁₀O).



La chloroéthylation de l'anisol fournit un mélange renfermant environ 90 0/0 de para-méthoxy α -chloroéthylbenzène et 10 0/0 de l'isomère ortho. La déchlorhydratation, qui s'effectue très facilement par la méthode de Klages (6), par action de la pyridine à une température voisine de 115°, fournit du para-méthoxystyrolène souillé d'une faible proportion d'ortho-méthoxystyrolène. Une série de cristallisations à basse température permet d'isoler le paravinyl-anisol pur.

La série des transformations effectuées est la suivante :



a) *Chloréthylation de l'anisol.* — Dans un mode opératoire indiqué précédemment, la chloroéthylation avait été effectuée en présence de chlorure de zinc, au sein d'un diluant inerte, tel que l'éther de pétrole (7). Depuis lors, j'ai amélioré notablement les rendements en supprimant le chlorure de zinc et le diluant.

Dans une fiole conique (Erlenmeyer) en pyrex, de 1 litre, muni d'un agitateur, on introduit 220 g. (2 molécules) d'anisol, 88 g. (2 molécules) de paraldehyde acétique et 150 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On refroidit extérieurement le mélange, et, l'agitateur étant mis en marche, on sature par un courant de gaz chlorhydrique. La température est maintenue au voisinage de 5° pendant toute la saturation dont la durée est de deux heures et demie environ.

Le produit obtenu est traité par la glace, extrait à l'éther de

(6) KLAGES, *Ber.*, 1903, 36, 3592.

(7) R. QUELET, *C. R.*, 1934, 199, 150; *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 3, 905.

pétrole et lavé à plusieurs reprises à l'eau glacée. La solution étherée, après sa séparation des eaux de lavage, doit être utilisée sans délai, après avoir été séchée rapidement par agitation avec du sulfate de sodium anhydre si les transformations ultérieures l'exigent.

b) *Passage au vinylanisol* ($C_9H_{10}O$). — La solution précédente est séchée sommairement, puis mélangée à 200 g. de pyridine dans un ballon muni d'un thermomètre plongeant dans le liquide et d'un réfrigérant descendant. On chauffe ensuite doucement au bain d'huile de façon à chasser d'abord l'éther de pétrole et à porter finalement la température du mélange au voisinage de 115° . On maintient le chauffage à cette température pendant 6 heures.

Le produit est ensuite traité par l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à réaction acide, lavé à l'eau, extrait à l'éther et fractionné par distillation sous pression réduite.

On obtient environ 55 g. d'anisol n'ayant pas réagi, puis 100 g. d'une fraction Eb₁₆ : $91-94^\circ$ qui renferme le vinylanisol ; il reste 70 g. de produits supérieurs passant à $203-204^\circ$ sous 10 mm.

La fraction principale est constituée par un mélange renfermant environ 90 0/0 de para-vinylanisol et 10 0/0 d'ortho.

90 g. de ce produit, soumis à une nouvelle distillation, ont fourni les fractions suivantes :

Eb ₁₇ , mm.	Poids	n_D^{18}	d_4^{19}	Point de fusion
(1) $90^\circ-92^\circ$	5 g.	1,560		
(2) $92^\circ-92,5^\circ$	12	1,5620	0,9998	-15°
(3) $92,5-93^\circ$	38	1,5622	0,9992	-10°
(4) $93^\circ-94^\circ$	30	1,5623	0,9990	-6°

Oxydées à la température ordinaire par le permanganate, les trois premières fractions fournissent un mélange d'acides ortho et para-méthoxybenzoïques ; la dernière ne fournit que de l'acide para-méthoxybenzoïque.

La séparation des deux isomères s'effectue dans de meilleures conditions par une série de cristallisations et d'essorages à basse température. On isole ainsi, à partir des trois dernières fractions, 60 g. de para-vinylanisol pur (8). Il présente les constantes suivantes :

$$F. : 2^\circ \quad Eb_{17} : 94^\circ \quad n_D^{15} = 1,5640 \quad d_4^{15} = 1,002$$

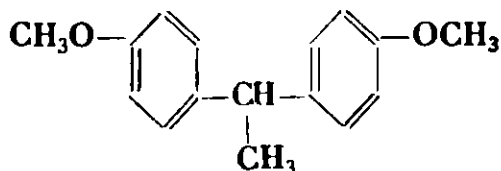
Comme la plupart des vinylbenzènes, il est peu stable et se polymérise spontanément à la température ordinaire ; très fluide lorsqu'il est fraîchement distillé, il devient rapidement visqueux et au bout de quelques mois il est complètement solidifié en une masse vitreuse.

Le liquide incristallisable obtenu après séparation du paravinylanisol est un mélange qui renferme encore une proportion importante de ce corps. En effet, l'analyse est bien en accord avec la

(8) Ce corps a été décrit par plusieurs auteurs : PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1878, 33, 214. — KLAGES, *loc. cit.* — TIFFENEAU, *Ann. Chim.*, 1907, 10, 349.

formule $C_9H_{10}O$ et, d'autre part, l'oxydation conduit à un mélange d'acides renfermant 75 0/0 environ d'acide anisique pour 25 0/0 d'acide ortho-méthoxybenzoïque.

Fraction Eb₁₀ 203-204°. Cette fraction se solidifie par refroidissement. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient un produit F. 72° constitué par du diméthoxy-4.4' α -méthyldiphénylméthane ($C_{16}H_{18}O_2$) :



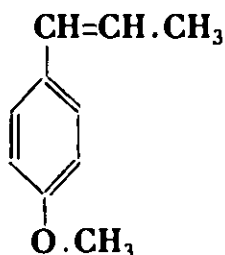
qui a pris naissance lors de la chloroéthylation.

Analyse.	Trouvé	C 78,95	H 7,47	Calculé pour $C_{16}H_{18}O_2$	C 79,33	H 7,43
----------	--------	---------	--------	--------------------------------	---------	--------

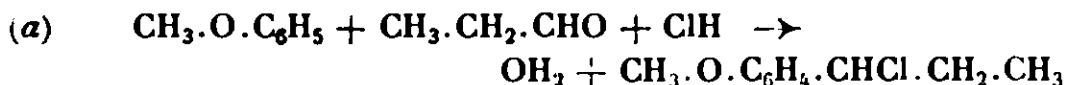
Sa constitution est vérifiée par l'oxydation chromique (bichromate de sodium en solution acétique). Celle-ci, en effet, fournit un mélange dans lequel on a pu isoler les composés suivants : acide para-méthoxybenzoïque, diméthoxy-4.4' benzophénone, para-méthoxyacétylanisol.

Lunjak (9) qui signale la formation de ce corps dans la méthylation du diphenol correspondant indique comme point de fusion 59°,4.

II. — Chloropropylation de l'anisol ; Synthèse de l'anéthol ($C_{10}H_{12}O$).



L'aldéhyde propionique est susceptible de se condenser avec l'anisol, sous l'influence de l'acide chlorhydrique pour donner surtout le dérivé para- α -chloropropylé :



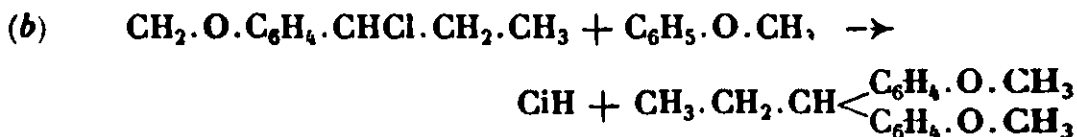
Mais il résulte de nombreuses expériences que cette réaction est beaucoup plus difficile à réaliser que la chloroéthylation.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique seul, la condensation est lente. Par exemple, en saturant, à 15°, par le gaz chlorhydrique, un mélange de 135 g. (1 mol. 1/4), 58 g. (1 mol.) d'aldéhyde propionique et de 150 g. d'acide chlorhydrique concentré, il se forme, après trois heures, 15 0/0 de dérivé chloropropylé.

Ce rendement n'augmente pas sensiblement lorsqu'on prolonge

(9) LUNJAK, *loc. cit.*

le contact, car le chlorure formé tend à réagir sur l'anisol non transformé pour donner le diméthoxy-4.4' α -éthylidiphénylméthane :



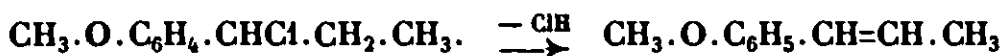
Le chlorure de zinc, ajouté en faibles proportions (2 à 5 0/0 du poids de l'anisol), accroît la vitesse de réaction et permet de porter le rendement à 18 0/0, mais il favorise également la réaction secondaire (b) et le diméthoxy-4.4' α -éthylidiphénylméthane, se forme presque quantitativement dès que la proportion de chlorure de zinc atteint 25 0/0.

L'addition d'un diluant tel que l'éther de pétrole ralentit les réactions mais n'améliore pas les rendements en chlorure.

De meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant comme catalyseur l'acide phosphorique et en effectuant la saturation par le gaz chlorhydrique au voisinage de 0°. Cependant, il ne m'a pas été possible jusqu'alors d'obtenir un rendement en chlorure supérieur à 25 0/0 du rendement théorique. Les meilleures conditions trouvées sont les suivantes : on sature à 5°, par un courant rapide de gaz chlorhydrique, un mélange bien agité de 220 g. (2 mol.) d'anisol, 116 g. (2 mol.) d'aldéhyde propionique. 200 g. d'acide chlorhydrique concentré et de 50 g. d'acide phosphorique à 60° B. Lorsque l'absorption ne se produit plus et après deux heures au moins d'agitation, le mélange est traité par la glace, extrait à l'éther de pétrole et lavé à l'eau glacée.

Le chlorure formé est plus instable encore que le dérivé chloroéthylé; il doit être utilisé dès son obtention.

Passage au paraméthoxy Δ_1 -propénylbenzène (Anéthol) :
($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$).



Le produit provenant de la préparation précédente est traité par un excès de pyridine dans les conditions indiquées pour la synthèse du para-vinylanisol.

Par fractionnement sous pression réduite du mélange obtenu, on recueille d'abord de l'anisol non transformé, puis on isole deux fractions principales :

1° Eb ₁₀ : 105°-115°.....	60 g.
2° Eb ₉ : 197°-200°.....	60 g.

La fraction bouillant à 105-115° sous 16 mm. renferme surtout de l'anéthol accompagné d'une faible proportion d'ortho-méthoxy Δ_1 -propénylbenzène. 100 g. de ce produit, soumis à une nouvelle distillation, ont fourni :

Eb_{10}	Poids	n_D^{14}
(1) 100°-106°	4 g.	1,5214
(2) 106°-107°	5	1,5390
(3) 107°-109°	5	1,5505
(4) 109°-110°	14	1,5543
(5) 110°-111°	20	1,5593
(6) 111°-112°	26	1,5610
(7) 112°	20	1,5612

Les fractions (5), (6) et (7) cristallisent vers 10° et sont très riches en anéthol; les autres, sauf la première, se solidifient entre -10° et 0° et après amorçage.

Par une série de cristallisations effectuées d'abord à froid, puis à la température ordinaire, on obtient finalement :

Anéthol pur. F. : 22°.....	60 g.
Liquide incristallisable.....	25 g.

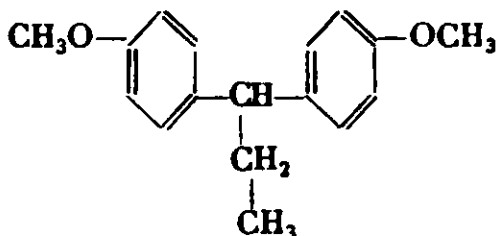
Ce dernier est un mélange d'anéthol et d'ortho-méthoxy Δ_1 -propénylbenzène. En effet, on a :

Analyse.	Trouvé	C 80,70	H 8,10	Calculé pour $C_{10}H_{12}O$	C 81,06	H 8,11
----------	--------	---------	--------	------------------------------	---------	--------

D'autre part, soumis à l'oxydation, il fournit surtout de l'acide anisique et un peu d'acide ortho-méthoxy-benzoïque.

D'après ces résultats, on voit que la chloropropylation de l'anisol, suivie d'une déchlorhydratation au moyen de la pyridine, fournit un mélange renfermant surtout de l'anéthol et une faible proportion d'ortho-méthoxy- Δ_1 -propénylbenzène.

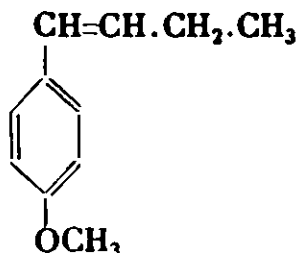
Etude du produit Eb_9 : 197-200°. — Abandonné à basse température, ce produit ne tarde pas à se solidifier et peut être facilement purifié par cristallisation dans l'alcool. Il se présente alors sous forme d'écaillés fondant à 44°. C'est le diméthoxy-4.4' α -éthylidiphénylméthane ($C_{17}H_{20}O_2$) :



Ce corps a déjà été obtenu par Lunjak par méthylation du diphénol correspondant (10).

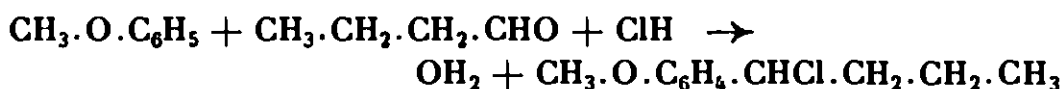
III. — Chlorobutylation de l'anisol :

Synthèse du paraméthoxy Δ_1 -buténylbenzène ($C_{11}H_{14}O$) :



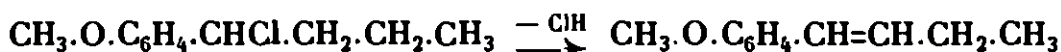
Beaucoup plus facilement accessible que le dérivé chloropropyloxy, le dérivé α -chlorobutyloxy de l'anisol se prépare avec un rendement de 30 0/0 en saturant par le gaz chlorhydrique un mélange d'anisol, de butanal et d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme, dans ces conditions, très peu de dérivés du diphénylméthane. Les rendements sont meilleurs et atteignent 50 0/0 en opérant en présence d'acide phosphorique. Comme dans les chloroalcoylations précédentes, on obtient un produit constitué surtout par l'isomère para.

Préparation du para-méthoxy- α -chlorobutylbenzène.



Un mélange bien agité de 220 g. d'anisol, 144 g. de butanal, 150 g. d'acide chlorhydrique concentré et 50 g. d'acide phosphorique à 60° B est saturé à 5° par un courant de gaz chlorhydrique. Le produit est ensuite traité par la glace, extrait à l'éther de pétrole, lavé soigneusement à l'eau glacée et séché rapidement par agitation avec du sulfate de sodium.

Déchlorhydratation, passage au para-méthoxy Δ_1 -buténylbenzène ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$):



Traité par la pyridine suivant la technique déjà indiquée, le produit obtenu dans la préparation précédente fournit 120 g. de buténylanisol brut bouillant de 120 à 130° sous 16 mm.

215 g. de ce produit, soumis à une distillation fractionnée, ont donné les fractions suivantes :

	Eb ₁₆	Poids	n_D^{20}
(1)	120°-124°	14 g.	1,5450
(2)	124°-125°	65	1,5516
(3)	125°-126°	24	1,5528
(4)	126°-127°	33	1,5528
(5)	127°-127°,5	65	1,5528
(6)	128°-129°	4	1,5510

Les fractions (3), (4) et (5) sont constituées par du para-méthoxy- Δ_1 -buténylbenzène sensiblement pur et se solidifiant vers 10°. Par oxydation, elles fournissent seulement de l'acide anisique.

La deuxième fraction ne se solidifie qu'au-dessous de 0° et, de même que la première, elle donne par oxydation un mélange d'acide anisique et d'acide ortho-méthoxybenzoïque.

Par cristallisations successives, on arrive à extraire de la totalité du produit environ 140 g. de para-méthoxy Δ_1 -buténylbenzène pur qui présente les constantes suivantes :

$$\text{F. : } 19^\circ,5 \quad \text{Eb}_{16} : 127^\circ \quad n_D^{20} = 1,5530 \quad d_4^{20} = 0,972 \quad (11)$$

(11) MOUREU et CHAUVET qui ont préparé ce corps à partir de l'aldéhyde anisique indiquent comme point de fusion 17°, C. R., 1897, 124. 405.

Il fixe le brome pour donner un dérivé dibromé : $C_{11}H_{14}OBr_2$, fondant à 75-76°.

Analyse du dérivé dibrome.

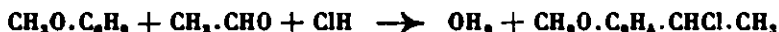
Trouvé Br 51,80

Calculé pour $C_{11}H_{14}OBr_2$ Br 51,94

N° 19. — Sur la chloroalcoylation des éthers-oxydes phénoliques (2^e mémoire). Synthèse de vinylanisole et de dérivés de méthoxy-(α -hydroxy)-éthylbenzènes ; par Raymond QUELET.

(5.7.1939.)

La réaction de chloroéthylation de l'anisol :



s'applique aux éthers-oxydes dérivant des phénols homologues. Réalisée avec les crésolates de méthyle et avec l'éther méthylique de thymol, elle fournit les α -chloroéthylanisols correspondants avec des rendements variant de 30 à 50 0/0.

Dans ce mémoire, on étudie quelques propriétés de ces chlorures et leur utilisation pour la synthèse d'homologues du vinylanisole, d'esters acétiques et d'éthers-oxydes dérivant des méthoxy-(α -hydroxy(éthyl)benzènes.

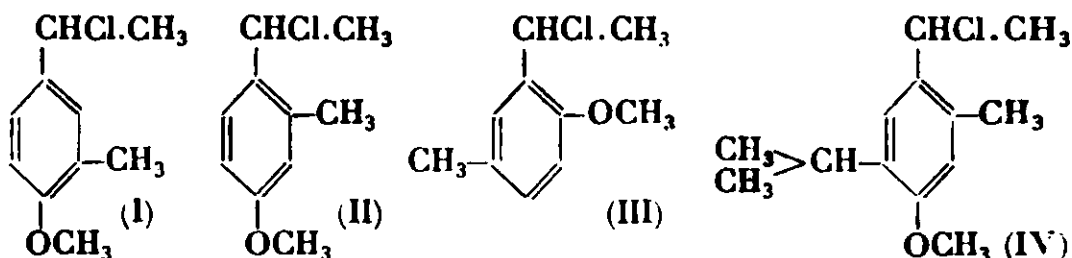
J'ai déjà signalé dans de courtes notes (1) qu'il était possible de préparer synthétiquement les dérivés chloroéthylés des homologues de l'anisol en condensant ceux-ci avec l'éthanal en milieu chlorhydrique. La méthode utilisée, consistant à saturer par le gaz chlorhydrique un mélange d'éther-oxyde phénolique, de paraldéhyde acétique, de chlorure de zinc en solution aqueuse et d'éther de pétrole, est d'une application très délicate. Le chlorure de zinc, s'il augmente la vitesse de la réaction favorise aussi les condensations supérieures et, en particulier, la formation de dérivés du diméthoxy α -méthyl diphénylméthane. Les résultats obtenus sont, par suite, très irréguliers et seul un opérateur ayant une grande expérience de ces condensations est capable de réaliser la préparation dans de bonnes conditions.

L'addition de chlorure de zinc est donc nuisible et la meilleure méthode de réalisation de la condensation envisagée est celle qui a été décrite dans le précédent mémoire au sujet de la chloroéthylation de l'anisol et consistant à saturer par le gaz chlorhydrique, à une température assez basse, un mélange d'éther-oxyde phénolique, de paraldéhyde et d'acide chlorhydrique ordinaire.

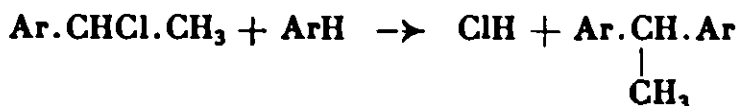
La réaction, appliquée ainsi aux crésolates de méthyle et à l'éther méthylique du thymol engendre les dérivés chloroéthylés correspondants avec des rendements variant de 30 à 60 0/0. La substitution s'effectue en para ou, à défaut, en ortho de la fonction éther-oxyde ; on obtient, à partir de l'ortho-crésolate de méthyle : le méthoxy-4 méthyl-3 α -chloroéthylbenzène (I) ; à partir du méta-

(1) R. QUELET. *C. R.*, 1934, 199, 150 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 905.

crésolate: le méthoxy-4 méthyl-2 α -chloroéthylbenzène (II); à partir du para-crésolate le méthoxy-2-méthyl-5- α -chloro-éthylbenzène (III); enfin le thymate de méthyle donne le méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 α -chloroéthylbenzène (IV).



Dans tous les cas, il est impossible d'empêcher la formation de proportions notables de dérivés du diméthoxy α -méthyl-diphénylméthane provenant de la réaction secondaire :



qui se produit entre le chlorure formé et l'éther phénolique non transformé.

Les chlorures obtenus, comme celui qui dérive de l'anisol, sont extrêmement actifs et, par suite, très instables. Ils sont indistillables et se condensent très facilement sur eux-mêmes en donnant des résines. Ils doivent être utilisés immédiatement à l'état brut, après extraction à l'éther de pétrole et lavage à l'eau glacée, car même en milieu aqueux, ils se résinifient en quelques heures à la température ordinaire.

Comme pour les dérivés chlorométhylés (2) l'activité de ces corps dépend essentiellement de la position des substituants. Les deux derniers, dans lesquels $-\text{OCH}_3$ est voisin de la chaîne chlorée, sont relativement beaucoup plus stables que les chlorures para-méthoxylés. Celui qui dérive du méta-crésolate est le plus actif de tous et sa préparation, en raison des risques de résinification, est plus délicate à conduire que celle des autres.

Traités par la pyridine, ces chlorures se comportent comme le para-méthoxy α -chloroéthylbenzène et donnent quantitativement les méthoxystyrolènes correspondants. Les composés vinyliques que j'ai préparés par cette méthode sont des liquides plus stables que le para-méthoxystyrolène: celui qui dérive du méta-crésolate de méthyle ne commence à se résinifier qu'après quelques mois; les autres peuvent être conservés plusieurs années.

D'une façon générale, la déchlorhydratation des méthoxy α -chloroéthylbenzènes s'effectue avec une extrême facilité sous l'action de tous les réactifs alcalins, et il n'est pas possible de préparer dans de bonnes conditions les alcools secondaires correspondants par saponification directe. Par exemple, la soude et la potasse en

(2) R. QUELET, J. ALLARD, J. DUCASSE et M^{lle} GERMAIN. *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1093.

solution aqueuse ne donnent pas trace de méthoxy (α -hydroxy)éthyl benzène quand on les chauffe avec le dérivé chloroéthylé de l'anisol : on obtient un peu de vinyanisol et surtout des résines.

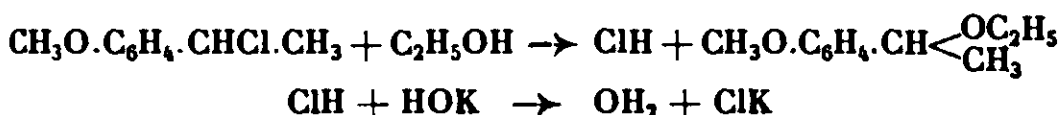
En chauffant ce même chlorure avec une solution de carbonate de sodium, on observe un dégagement rapide de CO_2 , mais le produit de la réaction est constitué presque entièrement par le dérivé éthylénique.

L'action du zinc en milieu alcoolique provoque également une élimination d'acide chlorhydrique avec création d'une double liaison : cette réaction assez inattendue a été observée en traitant le dérivé chloroéthylé de l'anisol par le zinc en poudre et l'alcool méthylique : on a obtenu seulement des traces d'éthylanisol, 20 0/0 de méthoxystyrolène, un peu d'(α -méthoxy)-éthylanisol et surtout des résines.

Un procédé de saponification plus efficace est celui qui consiste à chauffer les chlorures avec une solution hydroacétonique de potasse mais, là encore, on n'empêche pas totalement la déchlorhydratation qui engendre une notable proportion de dérivé vinylique.

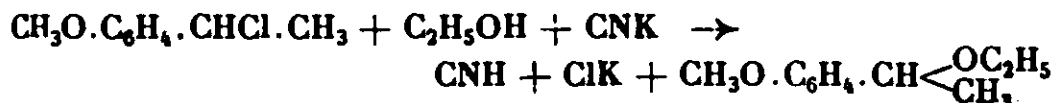
On ne peut songer à effectuer l'hydrolyse en traitant par les bases en milieu hydroalcoolique car il se produit une autre réaction devenant quantitative dès que la concentration en alcool atteint 80 0/0 et qui fournit l'éther éthylique du carbinol attendu.

Cette réaction, qui s'observe également avec la plupart des chlorures benzyliques est le résultat des deux transformations consécutives :



En effet, les chlorures étudiés échangent directement leur chlore contre un radical alcoxy quand on les chauffe avec les alcools. La réaction est assez rapide avec les alcools méthylique et éthylique, mais elle est réversible et ne donne de bons rendements qu'en présence d'un grand excès d'alcool ; en présence de potasse elle est très rapide et fortement exothermique et constitue une excellente méthode de préparation des éthers-oxydes méthylique et éthylique des méthoxy (α -hydroxy)-éthylbenzènes.

Un réactif alcalin quelconque, employé en milieu alcoolique conduit au même résultat. En particulier, en cherchant à préparer le nitrile para-méthoxy- α -méthyl-benzylique par la méthode classique à partir de l' α -chloro éthylanisol, j'ai obtenu quantitativement l'éther-oxyde :

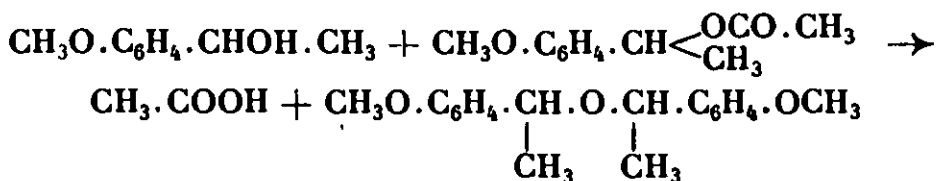
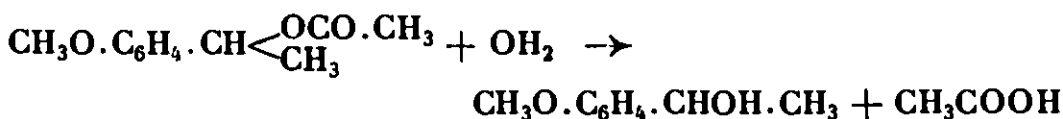


De même, Ducasse (3) a observé une transformation identique avec une solution hydro-alcoolique d'hexaméthylène-tétramine.

(3) J. DUCASSE. Thèse, Sciences, Paris, 1937, p. 67.

La seule méthode permettant de passer dans de bonnes conditions du chlorure à l'alcool secondaire correspondant est celle que nous avons déjà utilisée pour la préparation des alcools méthoxybenzyliques à partir des dérivés chlorométhylés des éthers-oxydes phénoliques (4). Elle consiste à passer par l'intermédiaire des esters acétiques qui se laissent convenablement saponifier par la potasse en solution hydro-alcoolique.

Les esters acétiques s'obtiennent en traitant le produit brut de la chloroéthylation par l'acétate de sodium en solution acétique. La réaction qui s'effectue déjà à la température ordinaire est très rapide à la température d'ébullition du mélange. Un chauffage d'une durée de 1/4 d'heure à 100° suffit pour la rendre totale; il importe de ne pas prolonger l'ébullition car il se forme des produits supérieurs, l'ester se transformant surtout en éther-oxyde symétrique à la suite, vraisemblablement, d'une hydrolyse suivie d'une double décomposition :



Les produits, en effet, renferment une certaine proportion d'eau, car en raison des risques de résinification on ne peut songer à dessécher convenablement le mélange provenant de la chloroéthylation. L'hypothèse émise se trouve d'ailleurs confirmée par l'expérience: si l'on chauffe l'ester avec de l'eau on n'obtient que des traces d'alcool, le produit principal étant constitué par l'éther symétrique.

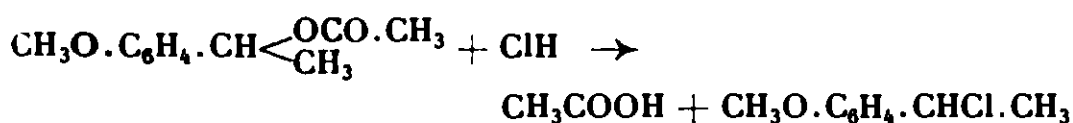
Les esters acétiques qui ont été préparés sont beaucoup plus stables que les chlorures d'où ils dérivent; néanmoins, en milieu anhydre, ils se condensent lentement sur eux-mêmes en libérant de l'acide acétique et on ne peut les distiller sous pression réduite que s'ils viennent d'être lavés et à la condition de n'opérer que sur une quantité assez faible. Lorsque la distillation se prolonge, on observe un départ d'acide acétique accompagné d'une résinification.

Pour cette raison, lorsqu'on se propose de préparer les alcools correspondants, il ne faut pas essayer d'isoler les esters, mais saponifier directement par la potasse hydroalcoolique le produit brut provenant du traitement à l'acétate de sodium.

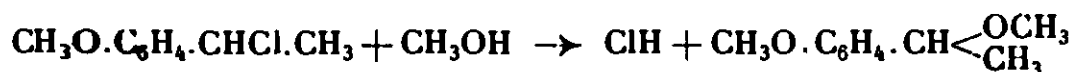
Je signalerai encore une réaction assez particulière de ces esters acétiques: lorsqu'on les chauffe avec l'alcool méthylique, en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, ils se transforment quantitativement en donnant les éthers méthyliques des carbinols d'où

(4) R. QUELET et J. ALLARD. *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1794.

ils dérivent. Il y a d'abord double décomposition entre l'acétate et l'acide chlorhydrique et formation d'une petite quantité du dérivé α -chloroéthylé :



Ce dernier se trouvant en présence d'alcool méthylique réagit aussitôt pour donner l'éther méthylique en régénérant ClH :



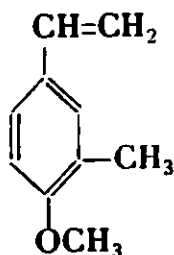
Les alcools secondaires que l'on peut préparer à partir des dérivés chloroéthylés dont il a été question sont des liquides visqueux inodores, très sensibles à l'action des acides et se déshydratant facilement sous l'action de la chaleur en donnant des vinyanisols. Il est par suite très difficile de les isoler à l'état pur ; ceux qui ont été obtenus n'ont pas donné à l'analyse des résultats suffisamment corrects ; pour cette raison il n'en sera pas fait mention dans la partie expérimentale.

Je décrirai par contre la préparation des éthers-oxydes méthyliques et éthyliques dérivant de ces alcools, lesquels étaient susceptibles de présenter quelque intérêt au point de vue olfactif.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Synthèses à partir de l'ortho-crésolate de méthyle.

Méthoxy-4 méthyl-3 styrolène : $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$.



Le chloroéthylation de l'ortho-crésolate de méthyle se conduit exactement comme celle de l'anisol.

Un mélange de 244 g. (2 mol.) d'ortho-crésolate de méthyle, 88 g. de paraldehyde acétique (2 mol.) et de 150 g. d'acide chlorhydrique concentré, refroidi dans un mélange glace-sel et convenablement agité est saturé par un courant de gaz chlorhydrique. On règle la vitesse du courant gazeux pour que la température se maintienne entre 5 et 10°. La durée de l'agitation doit être de 2 h. environ.

Le produit, traité par la glace, est extrait à l'éther de pétrole et après lavage à l'eau glacée, et séchage rapide par agitation avec

SO_4Na_2 , traité par la pyridine (2 mol.) dans les conditions indiquées à propos de la préparation du para-vinylnisol.

Par distillation sous pression réduite du produit de la réaction on obtient d'abord de l'ortho-crésolate n'ayant pas réagi (25 à 50 g.) puis une fraction principale (130 g.) Eb_{17} : 105-107°, constituée par le méthylvinylnisol, il reste un résidu assez important (100 g. environ) constitué surtout par du diméthoxy-4.4' diméthyl-3.3' α -méthyl-diphénylméthane.

Le méthoxy-4 méthyl-3 styrolène purifié, par une nouvelle distillation, est un liquide mobile à odeur anisée,

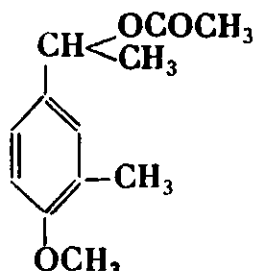
$$\text{Eb}_{16} : 105^\circ \quad d_0 = 1,007 \quad d_{17} = 0,993 \quad n_D^{17} = 1,5596$$

Il fixe le brome à froid, mais le dérivé dibromé n'a pu être obtenu à l'état cristallisé car il se décompose rapidement en libérant BrH ,

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ Calculé C 81,08 H 8,11 Trouvé C 80,65 H 8,13

Oxydé par le permanganate étendu et froid, il fournit exclusivement l'acide méthoxy-4 méthyl-3 benzoïque, fondant à 194° (5).

Ester acétique du méthoxy-4 méthyl-3 (α -hydroxy)-éthylbenzène :



Pour obtenir cet ester, on prépare d'abord le dérivé chloroéthylé en utilisant le mode opératoire déjà indiqué. La solution étherée, après lavage, est séchée en l'agitant pendant quelques minutes avec SO_4Na_2 puis versée peu à peu, en agitant, dans une solution chaude d'acétate de sodium dans l'acide acétique. L'addition terminée, on chauffe à l'ébullition à reflux pendant 1/4 d'heure et on abandonne le mélange à la température ordinaire pendant quelques heures.

Pour isoler le produit de la réaction, on reprend par l'eau, lave, sèche rapidement sur SO_4Na_2 et on fractionne aussitôt par distillation sous pression réduite après avoir éliminé l'éther de pétrole.

Le dérivé chloroéthylé brut correspondant à 1/2 molécule de crésolate de méthyle, traité ainsi par 60 g. d'acétate de sodium en solution dans 150 cm^3 d'acide acétique chaud, fournit 40 g. d'ester bouillant à 135-136° sous 10 mm.

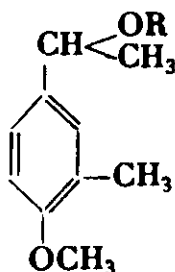
Liquide visqueux inodore, ce composé présente les constantes suivantes :

$$d_0 = 1,079 \quad d_4^{20} = 1,062 \quad n_D^{20} = 1,500$$

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ Calculé CH_3CO_2 28,3 Trouvé CH_3CO_2 28,0

(5) GATTERMANN et HESSE. *Ann.*, 1888, 244, 65. — SCHALL, *Ber.*, 1879, 12, 825.

Ethers-oxydes du méthoxy-4 méthyl-3 (α-hydroxy)-éthylbenzène.



a) Ether méthylique : méthoxy-4 méthyl-3 (α-méthoxy)-éthylbenzène : $C_{11}H_{16}O_2$.

Pour préparer cet éther-oxyde on peut utiliser le mode opératoire suivant : le produit obtenu par chloro-éthylation de l'ortho-crésolate de méthyle est, après lavage, séché rapidement sur SO_4Na_2 , puis versé peu à peu dans une solution chaude de méthylate de sodium dans l'alcool méthylique (20 g. de Na dans 250 cm³ d'alcool pour le produit correspondant à 1 molécule d'ortho-crésolate). La réaction est immédiate et assez vive et, lorsque l'addition est terminée, il suffit de chauffer pendant 15 minutes au bain-marie pour assurer une transformation intégrale. On chasse la majeure partie des solvants par distillation ; on reprend par l'eau, extrait à l'éther, sèche sur SO_4Na_2 et, après élimination, de l'éther on fractionne sous pression réduite.

L'éther méthylique s'obtient ainsi avec un rendement de 40-45 0/0 sous forme d'un liquide à odeur anisée :

$$E_{b_{16}} : 116-117^\circ \quad d_0 = 1,017 \quad d_4^{18} = 1,002 \quad n_D^{18} = 1,5068$$

b) Ether éthylique : méthoxy-4 méthyl-3 (α-éthoxy)-éthylbenzène. $C_{12}H_{18}O_2$.

La préparation peut être calquée sur la précédente en remplaçant seulement l'alcool méthylique par l'alcool éthylique. Mais le rendement est moins bon car il se forme une certaine proportion de méthoxy-méthylstyrolène.

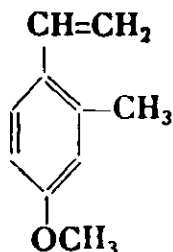
Il est préférable de traiter à chaud le chlorure par une solution hydro-alcoolique de potasse (40 g. de potasse + 30 g. eau dans 300 cm³ d'alcool à 95° pour le produit dérivant d'une molécule de crésolate de méthyle). La réaction est aussi rapide qu'avec l'éthylate de sodium et le traitement s'effectue comme dans l'expérience précédente.

L'éther obtenu est un liquide à odeur de café.

$$E_{b_{16}} : 124-125^\circ \quad d_0 = 0,995 \quad d_4^{21} = 0,978 \quad n_D^{21} = 1,5005$$

II. Synthèses à partir du méta-crésolate de méthyle.

Méthoxy-4 méthyl-2 styrolène : $C_{10}H_{12}O$.



Le mélange :

Métacrésolate.....	244 g.
Paraldéhyde.....	68 g.
ClH conc.....	150 g.

est saturé par ClH en agitant, à une température voisine de 5° pendant 1 h. 1/2.

Après lavage et traitement à la pyridine, dans les conditions déjà précisées on peut obtenir 100 g. de méthoxy-4 méthyl-3 styrolène bouillant à 107° sous 16 mm. Il importe, en raison de la grande activité du chlorure formé dans la condensation initiale, de prendre de grandes précautions pour éviter sa décomposition. Le produit ne doit pas être abandonné dans l'eau à la température ordinaire et il faut le mettre sur la pyridine le plus rapidement possible.

Le styrolène obtenu est un liquide mobile, peu odorant, qui présente les constantes suivantes :

$$d_0 = 1,009 \quad d_4^{17} = 0,996 \quad n_D^{17} = 1,560$$

Comme le para-méthoxystyrolène, il se polymérise assez rapidement en donnant une masse vitreuse.

Analyse	$C_{10}H_{10}O$	Calculé	C 81,08	H 8,11	Trouvé	C 80,61	H 8,06
---------	-----------------	---------	---------	--------	--------	---------	--------

Sa constitution est vérifiée par le fait qu'il réduit le permanganate à froid en donnant l'acide méthoxy-4 méthyl-2 benzolque, aiguilles (eau) F. 176° (6).

Dérivés du méthoxy-4 méthyl-2 (α -hydroxy)-éthylbenzène.

a) *Ester acétique* : $C_{12}H_{16}O_3$.

Partant d'une demi-molécule de méta-crésolate, de méthyle on obtient, après chloroéthylation et traitement par l'acétate de sodium 35 à 40 g. d'acétate de l'alcool méthoxy-4 méthyl-2 phényléthylique secondaire.

C'est un liquide visqueux, bouillant avec décomposition partielle à 128-129°, sous 8 mm., on a

$$d_0 = 1,080 \quad d_4^{17} = 1,065 \quad n_D^{17} = 1,5145$$

Analyse	$C_{12}H_{16}O_3$	Calculé	CH_3COO 28,3	Trouvé	$COOCH_3$ 27,9
---------	-------------------	---------	----------------	--------	----------------

b) *Ether méthylique* : méthoxy-4 méthyl-2 (α -méthoxy)-éthylbenzène : $C_{11}H_{16}O_2$.

Cet éther a été obtenu comme l'isomère décrit plus haut en condensant le dérivé chloroéthylé du méta-crésolate avec le méthylate de sodium. C'est un liquide à odeur anisée faible.

$$E_{b,16} : 120^\circ \quad d_0 = 1,021 \quad d_4^{17} = 1,008 \quad n_D^{17} = 1,5114$$

c) *Ether éthylique* : méthoxy-4 méthyl-2 (α -éthoxy) éthyl-benzène : $H_{12}H_{18}O_2$.

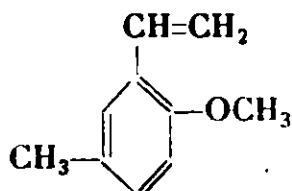
(6) SCHALL. *Loc. cit.*, p. 824.

La potasse en solution hydro-alcoolique transforme quantitativement le chlorure en dérivé éthoxylé. Liquide à odeur faible, ce dernier présente les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{17} : 128-129^{\circ} \quad d_0 = 0,999 \quad d_4^{21} = 0,984 \quad n_D^{21} = 1,5011$$

Synthèses à partir du para-crésolate de méthyle.

Méthoxy-2 méthyl-5 styrolène : $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$.



Pour réaliser la chloroéthylation du paracrésolate de méthyle, on sature par ClH à une température de $15-20^{\circ}$, le mélange : paracrésolate : 244 g., paraldehyde : 88 g., ClH concentré : 150 g. Le durée de la réaction doit être de 2 heures environ.

Après action de la pyridine, on obtient 120-140 g. de dérivé vinylique, liquide à odeur anisée faible.

$$\text{Eb}_{17} : 108^{\circ} \quad d_0 = 1,002 \quad d_4^{19} = 0,987 \quad n_D^{19} = 1,554$$

L'oxydation par le permanganate étendu à température ordinaire fournit l'acide méthoxy-2 méthyl-5 benzoïque, aiguilles (eau) F. 70° (7).

Il fixe le brome en donnant le dibromure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$ qui cristallise dans l'éther de pétrole en prismes fondant à 61° .

Analyse	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$	Calculé	Br 51,94	Trouvé	Br 52,70
---------	--	---------	----------	--------	----------

Dérivés du méthoxy-2 méthyl-5 (α -hydroxy)-éthylbenzène.

En traitant le produit provenant de la chloroéthylation du paracrésolate de méthyle par l'acétate de sodium, on obtient l'ester acétique correspondant avec un rendement de 50 0/0 ; les actions du méthylate de sodium et de la potasse hydroalcoolique conduisent aux éthers méthylique et éthylique de l'alcool méthoxy-2-méthyl-5 phényléthylque secondaire.

Ester acétique : $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Liquide visqueux inodore, plus stable que les précédents :

$$\text{Eb}_{18} : 130-131^{\circ} \quad d_0 = 1,075 \quad d_4^{20} = 1,057 \quad n_D^{20} = 1,5130$$

Analyse	Calculé	CH_3CO_2 28,3	Trouvé	CH_3CO_2 28,0
---------	---------	-------------------------------	--------	-------------------------------

Ether méthylique : méthoxy-2 méthyl-5 (α -méthoxy)-éthylbenzène : $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Ce composé, qui peut être préparé avec un excellent rendement,

(7) LIMPACH. *Ber.*, 1889, 22, 351. — GATTERMANN, *Ann.*, 1889, 244, 66.

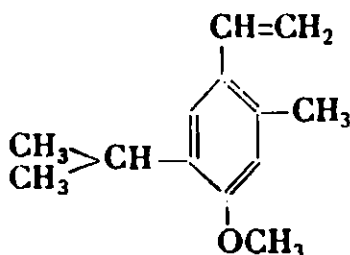
bout à 113° sous 16 mm. et se solidifie par refroidissement. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, il s'obtient sous forme de prismes à odeur de moisi fondant à 43°.5.

Ether éthylique : méthoxy-2 méthyl-5 (α -éthoxy)-éthylbenzène : $C_{12}H_{18}O_2$: liquide à odeur fruitée.

$$Bb_{18} : 119^\circ \quad d_0 = 0,903 \quad d_4^{25} = 0,972 \quad n_D^{25} = 1,4962$$

IV. Synthèses à partir du thymate de méthyle.

Méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 styrolène $C_{13}H_{18}O$.



On sature par le gaz chlorhydrique un mélange de 328 g. de thymate de méthyle, 88 g. de paraldehyde acétique et de 150 g. d'acide chlorhydrique. La température est maintenue à 10° pendant la saturation dont la durée est de deux heures.

Après déchlorhydratation sur la pyridine on obtient 130 à 140 g. de méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 styrolène, liquide à odeur forte.

$$Eb_{13} : 122-123^\circ \quad d_0 = 0,071 \quad d_4^{20} = 0,955 \quad n_D^{20} = 1,541$$

La chaîne éthylénique est bien fixée en para de OCH_3 car par oxydation à froid on obtient uniquement l'acide méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 benzoïque, aiguilles, F. 139° (8).

En traitant par le brome à 0° dans le chloroforme, on aboutit à un dibromure qui cristallise dans le mélange alcool-éther en prismes fondant avec décomposition à 78-79°. Cet halogénure, peu stable, se décompose lentement à la température ordinaire en libérant BrH .

Analyse du dérivé dibromé $C_{13}H_{16}OBr_2$ Calculé Br 45,71 Trouvé Br 45,47

Dérivés du méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 (α -hydroxy)-éthylbenzène.

Comme les précédents le chlorure obtenu par chloroéthylation du thymate de méthyle se transforme quantitativement en ester acétique en présence d'acétate de sodium, en solution dans l'acide acétique. Mais en raison de son point d'ébullition élevé cet ester se décompose à la distillation en donnant un peu de styrolène correspondant et surtout des résines.

Par contre, les éthers éthylique et méthylique de l'alcool secon-

(8) GATTERMANN. *Loc. cit.*, p. 81. — GRIGNARD, BELLET et COURTOT. *Ann. Chim.*, 1915, 4, 50.

daire s'obtiennent très facilement en traitant, suivant les modes opératoires indiqués précédemment, le produit brut de la chloro-éthylation.

L'éther méthylque : méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 (α -méthoxy)-éthylbenzène : $C_{15}H_{22}O_2$ est un liquide visqueux peu odorant qui présente les constantes suivantes :

$$Eb_{16} : 139-140^\circ \quad d_4^{20} = 0,980 \quad d_4^{19} = 0,974 \quad d_4^{19} = 1,505$$

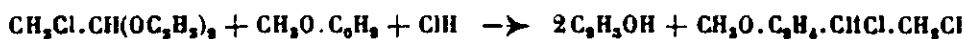
L'éther éthylique : méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 (α -éthoxy)-éthylbenzène $C_{15}H_{24}O_2$ a les mêmes caractères physiques et donne :

$$Eb_{16} : 132-133^\circ \quad d_4^{20} = 0,969 \quad d_4^{20} = 0,953 \quad n_D^{20} = 1,499$$

N° 20. — Préparation des α - β -dichloroéthylanisols ; passage aux α et aux β -chloro-méthoxystyrènes ; par Raymond QUELET et Jean ALLARD.

(5.7.1939.)

Le chloracétal se condense avec l'anisol en milieu chlorhydrique en donnant le para-méthoxy α - β -dichloro-éthylbenzène avec un rendement de 30 0/0.



Le dichlorure obtenu perd facilement ClH sous l'action de la chaleur ou par traitement à la pyridine en donnant le β -chloro para-méthoxystyrène. Le processus de déchlorhydratation est différent en présence de potasse alcoolique ou d'éthylate de sodium et conduit au para-méthoxy α -chlorostyrène.

On étudie les propriétés des chlorures éthyléniques qui sont ainsi obtenus et, appliquant les réactions qui les engendrent aux homologues du dichloroéthylanisol, on prépare une série d' α et de β -chloro-méthoxystyrènes.

Dans le but de généraliser la réaction de chloroalcoylation du noyau des éthers-oxydes phénoliques mise au point par l'un de nous (1), nous avons étudié, dans les mêmes conditions, la condensation de l'aldéhyde chloracétique avec l'anisol.

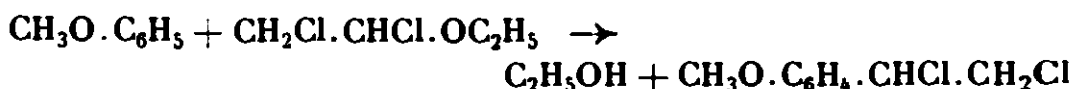
Des nombreux essais que nous avons effectués, il résulte que la réaction est réalisable en utilisant non l'aldéhyde chloré lui-même mais son acétal. En saturant par le gaz chlorhydrique vers 70° un mélange d'anisol, de chloracétal et d'acide chlorhydrique concentré on obtient l' α - β -dichloroéthylanisol avec un rendement de 30 à 35 0/0.

Le mécanisme de la réaction semble être le suivant : en présence d'acide chlorhydrique, le chloracétal se transforme d'abord en oxyde d'éthyle α - β -dichloré :

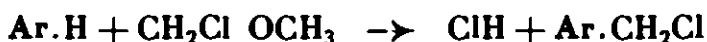
(1) Voir mémoires précédents.



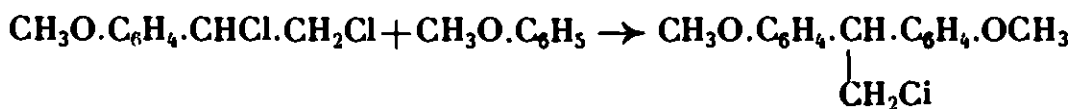
Ce dernier se condense, en milieu fortement chlorhydrique, avec l'anisol en donnant l' α . β -dichloroéthylanisol :



d'après une réaction en tous points comparable à celle que donnent les éthers de l'alcool chlorométhylique (2) :



La réaction est assez lente même à chaud et s'accompagne de la formation de bis α . α -(méthoxy-phényl) β -chloroéthane.

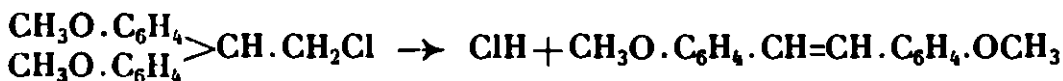


Il ne faut pas prolonger le contact au-delà d'une certaine limite car cette dernière réaction devient alors prépondérante. L'addition de catalyseurs de déshydratation n'accroît pas le rendement en composé dichloroéthylé mais favorise surtout la résinification et la formation du dérivé du diphenyléthane.

En soumettant le produit de la réaction à un fractionnement sous pression réduite, on constate que le dichlorure se décompose partiellement en libérant ClH et en donnant le para-méthoxy β -chlorostyrolène (3) :



Le résidu de la distillation est constitué presque essentiellement par du diméthoxy-4.4' stilbène ou photoanéthol, composé bien connu, qui prend naissance à partir du bis α . α -(*p*-méthoxy-phényl)- β -chloroéthane par déchlorhydratation et transposition :



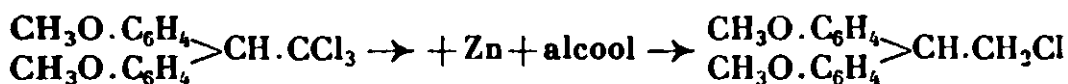
Le para-méthoxy β -chlorostyrolène se prépare dans de bien meilleures conditions en chauffant le dichloroéthylanisol avec la pyridine à 115°. Pratiquement, on soumet à ce traitement le produit brut de la condensation ; aussi on obtient comme produit secondaire le 4.4'-diméthoxystilbène qui prend naissance suivant un processus analogue à celui qui vient d'être signalé à propos de la distillation du mélange initial.

(2) SOMMELET, *C. R.*, 1913, 157, 1443.

(3) Ce chlorure avait été préparé par BORSCHKE et HEIMBURGER, (*Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1915, 48, 456), par action de ClOH sur l'acide *p*-méthoxycinnamique.

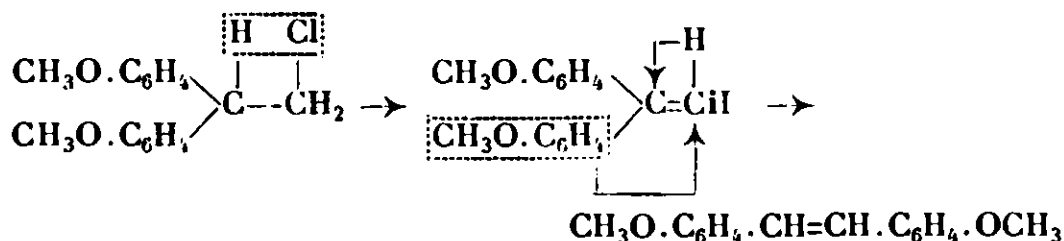
Ce même diméthoxystilbène prend naissance également d'une façon plus inattendue lorsqu'on traite par le cyanure de potassium en milieu alcoolique le mélange renfermant le dichloroéthylanisol et le bis α, α -(méthoxyphényl)- β -chloroéthane. On n'obtient pas de nitrile ; le produit principal est constitué par le para-méthoxy-(α -éthoxy β chloro)-éthylbenzène accompagné d'une proportion de photoanéthol correspondant au diméthoxydiphénylchloroéthane existant dans le produit soumis à la réaction.

Ces réactions engendrant le photoanéthol sont à rapprocher de celle qui a été utilisée par Elbs (4) pour obtenir ce même composé en traitant le bis α, α -(méthoxyphényl)- β, β, β -trichloroéthane par le zinc et l'ammoniaque en solution alcoolique. On peut admettre, dans ce cas, qu'il y a d'abord réduction partielle par le zinc et l'alcool et formation du dérivé monochloré :

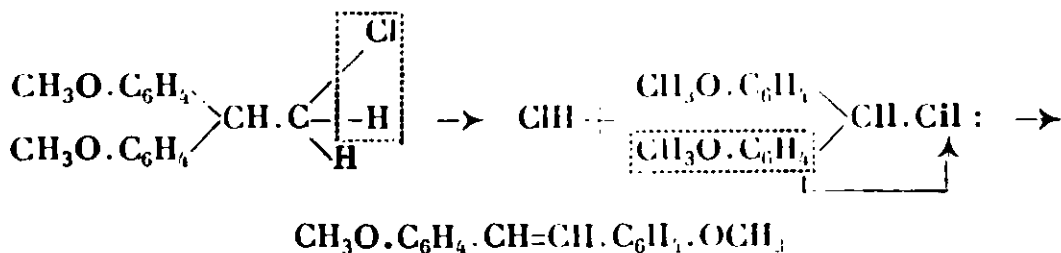


lequel serait ensuite déchlorhydraté et transposé en photoanéthol sous l'action de l'ammoniaque exactement comme il l'est, dans nos expériences, sous l'influence de la chaleur de la pyridine, ou de CNK.

Une question intéressante qui se pose alors est celle de l'interprétation du mécanisme de la transformation. Si l'on admet que la molécule d'acide chlorhydrique éliminée est formée aux dépens de l'H situé sur le carbone α , il est nécessaire de faire intervenir ensuite deux migrations pour passer du bis- α, α -(méthoxy-phényl)-éthylène formé tout d'abord au dérivé symétrique qui est le produit final :



Or, à la suite de nos essais, la dernière transformation envisagée ne semble pas réalisable dans ces conditions. Il faut donc supposer que la déchlorhydratation porte sur un produit préalablement transposé ou bien admettre le mécanisme suivant :

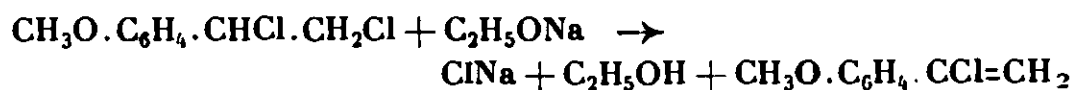


(4) ELBS, *J. prakt. Chem.* (2), 1893, 47. 68.

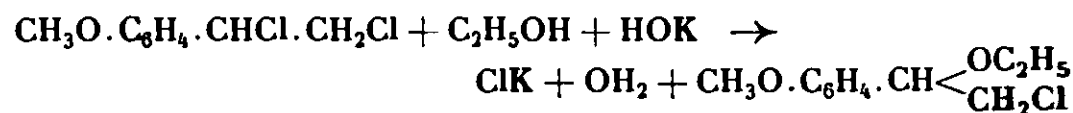
dans lequel une seule migration suffit pour réaliser l'édifice final.

L'action de l'éthylate de sodium et de la potasse alcoolique sur le dichloroéthylanisol met en relief la facilité avec laquelle ce composé perd ClH et de plus fait apparaître une évolution différente de la réaction de déchlorhydratation.

Avec l'éthylate de sodium en solution dans l'alcool, on n'obtient pas d'éther-oxyde, mais seulement le para-méthoxy α -chlorostyrolène.



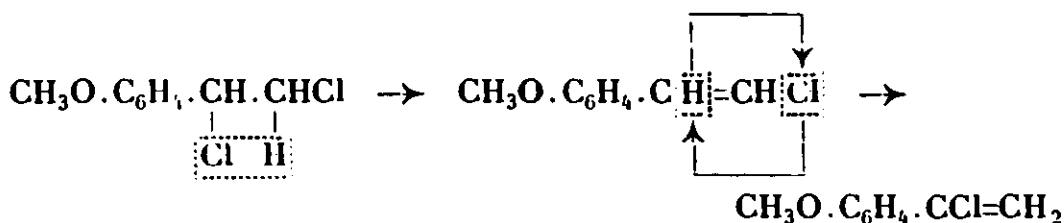
Avec la potasse alcoolique, le produit principal de la réaction est constitué par ce même α -chlorostyrolène, mais il se forme en outre une proportion notable de para-méthoxy (α -éthoxy β -chloro)-éthylbenzène :



Cette dernière réaction est tout à fait normale ; elle vérifie bien les données que l'on a déjà sur les mobilités relatives des atomes de chlore placés en α et β par rapport au noyau benzénique. Nous avons indiqué déjà qu'elle se produisait seule lorsqu'on remplaçait la potasse par le cyanure de potassium.

Par contre, la réaction qui engendre le para-méthoxy α -chlorostyrolène apparaît plus mystérieuse et il semble paradoxal que le chlore qui subsiste soit précisément celui qui, dans le produit initial, jouit de la plus grande mobilité. Il faut nécessairement recourir à l'artifice des transpositions pour expliquer ce phénomène. Parmi toutes les hypothèses que l'on peut faire, celles qui viennent immédiatement à l'esprit sont les suivantes.

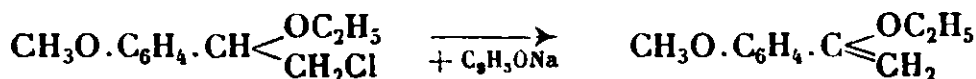
On suppose qu'il y a d'abord « déchlorhydratation normale » et formation de β -chlorométhoxystyrolène ; celui-ci, sous l'action de l'éthylate ou de la potasse alcoolique se transpose ensuite en donnant le chlorure α :



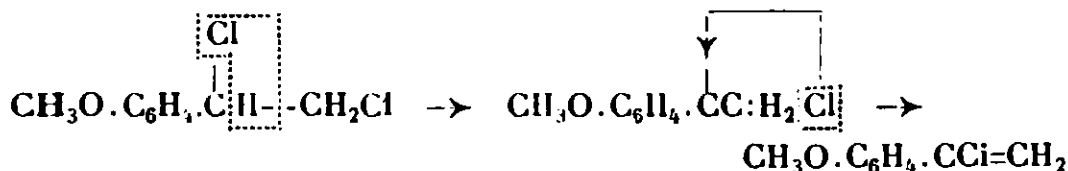
Il faut deux migrations pour aboutir au résultat, car on ne peut admettre (en milieu alcalin) le processus bien connu qui consiste à enlever à nouveau ClH et à le replacer en sens inverse sur la chaîne. Cette transposition semblait difficilement réalisable ; néanmoins nous avons tenté l'expérience en chauffant le chlorure β avec l'éthylate de sodium et avec la potasse alcoolique ; aucune transformation ne s'étant manifestée, cette première hypothèse est donc à écarter.

Une autre interprétation consisterait à admettre que le produit primaire est constitué par l'éther-oxyde qui, on l'a vu, se retrouve comme produit accessoire dans l'action de la potasse alcoolique. Cet éther qui, dans l'hypothèse, devrait également se former dans l'action de l'éthylate, donnerait le chlorure α -éthylénique par perte d'alcool et transposition.

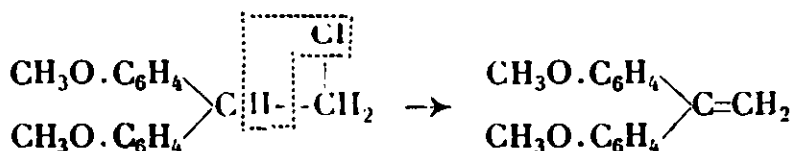
Les faits réduisent également à néant cette deuxième supposition car l'éther-oxyde en question réagit sur l'éthylate de sodium en donnant l' α -éthoxy-vinylanisol :



Nous ne voyons qu'une explication logique; elle consiste à admettre que la déchlorhydratation s'effectue exclusivement sur le carbone α et qu'il y a ensuite réarrangement par migration de l'atome de chlore :

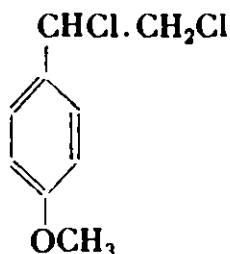


Le mélange brut que nous avons traité par l'éthylate de sodium et par la potasse alcoolique renfermait également de l' α, α -bis-(*p*-méthoxyphényl)- β -chloroéthane. Celui-ci subit dans ces conditions une déchlorhydratation « normale »; il n'y a pas de transposition et on obtient le bis α, α -(*p*-méthoxyphényl)-éthylène.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. — Préparation synthétique du para-méthoxy α, β -dichloroéthylbenzène. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OCl}_2$.



Un mélange de 108 g. d'anisol (1 mol.), 152 g. de chloracétal (1 mol.), 100 g. d'acide chlorhydrique concentré et 50 g. d'eau est introduit dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et saturé

par un courant rapide de ClH. On règle la vitesse du courant gazeux pour que la température atteigne 60-70°.

Après deux heures d'agitation, le produit de la réaction est lavé, séché sur SO_4Na_2 anhydre. On obtient ainsi 170 g. d'un mélange constitué par de l' α . β -dichloroéthylanisol, de l'anisol et du chloracétal non transformé. La distillation sous pression réduite (5 mm.) de ce mélange provoque la décomposition du dichloroéthylanisol avec un dégagement abondant d'acide chlorhydrique et sa condensation avec l'anisol en excès. On recueille dans le distillat un peu de para-méthoxy β -chlorostyrolène et dans le résidu de distillation on peut extraire du 4.4'-diméthoxystilbène. Nous retrouverons ces deux produits dans la réaction de déchlorhydratation du dichloroéthylanisol par la pyridine, où nous indiquerons leurs constantes et leurs propriétés.

L' α . β -dichloroéthylanisol ne pouvant être purifié par distillation, on a fait réagir sur les différents réactifs le produit brut de la condensation lavé et séché ou simplement débarrassé par distillation rapide sous vide de l'anisol et du chloracétal non transformés.

Divers essais de préparation du dichlorure ont été effectués. Le mode opératoire précédent s'est révélé le plus avantageux ainsi qu'il résulte du tableau suivant résumant les résultats des principaux essais.

Anisol	Chloracétal	Aldéhyde chloracétique	ClH conc.	Cl_2Zn anh.	PO_4H_2 60° B.	Eau	Saturation par ClH	Rendement en dichlorure*
1 108 g.	132 g.	—	100 g.	—	—	50 g.	2 h., 60°-70°	32 0/0
2 108	132	—	200	50	—	—	2 h., 60°	27 0/0
3 108	132	—	100	—	50	—	2 h., 60°	27 0/0
4 108	—	100	—	—	—	—	1 h., 40°-50°	15 0/0
5 108	—	100	100	—	—	—	2 h., 50°	25 0/0
6 108	132	—	—	50	—	—	Résinification complète et immédiate.	

(*) Rendement calculé d'après la quantité de *p*-méthoxy- β -chlorostyrolène obtenu par traitement ultérieur à la pyridine.

II. — Traitement de l' α . β -dichloroéthylanisol brut par la pyridine.

Préparation du para-méthoxy β -chlorostyrolène, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}$.

L' α . β -dichloroéthylanisol obtenu à partir d'une molécule d'anisol et débarrassé des produits de tête (qui donnent avec la pyridine un produit de condensation noir résineux) est chauffé au bain d'huile à 115°, pendant 6 heures avec 100 g. de pyridine. On traite ensuite par l'acide chlorhydrique dilué, on lave à l'eau, extrait à l'éther et sèche sur SO_4Na_2 . Par distillation, on obtient une fraction, $\text{Eb}_{16} = 131-135^\circ$ (55 g.) et un résidu (30 g.) qui cristallise.

a) *Fraction 131-135°* — Cette fraction, refroidie dans le mélange glace-sel, cristallise. On essore 20 g. de cristaux; il reste un liquide (35 g.) qui ne cristallise pas à -10°.

Le solide recristallisé dans l'alcool se présente sous forme de lamelles blanches brillantes à forte odeur anisée. Son point de

fusion est de 32° , son indice à 35° : $n_D^{35} = 1,5820$. C'est le para-méthoxy- β -chlorostyrolène.

Caractérisation : 1° Analyse :

C_9H_8OCl Calculé Cl 21,06 Trouvé 21,0

2° L'oxydation permanganique donne uniquement de l'acide anisique F. = 183° .

3° Par hydrogénation sur le noir de platine il y a fixation de H_2 par molécule de produit et on obtient quantitativement le para-éthylanisol, $Eb_{16} = 83-84^\circ$, $n_D^{20} = 1,5120$.

4° *Ozonolyse*. — L'ozone réagissant sur ce chlorure en solution dans CCl_4 provoque le départ d'acide chlorhydrique et après hydrolyse on peut isoler de l'aldéhyde anisique (semicarbazone, F. = 203°).

Propriétés. — Le para-méthoxy- β -chlorostyrolène résiste à l'action du carbonate de potassium, de la potasse alcoolique même en solution très concentrée, de l'oxyde d'argent, de l'éthylate de sodium. Il ne s'hydrolyse pas par ébullition pendant 8 heures avec l'acide chlorhydrique à 50 0/0.

Le liquide résultant de l'essorage du chlorure précédent a les constantes suivantes :

Eb_{16} : $133-135^\circ$ $n_D^{20} = 1,5720$ $n_D^{35} = 1,5625$

Trouvé Cl 19,05 Calculé pour C_9H_8OCl 21,06

L'oxydation permanganique de ce liquide donne de l'acide anisique sans aucune trace d'acide ortho-méthoxybenzolque ce qui élimine l'hypothèse d'une condensation de l'aldéhyde monochloracétique en ortho par rapport au groupe méthoxyle.

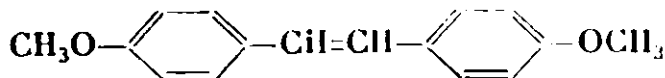
L'hydrogénation sur le platine conduit au para-éthylanisol.

Ce produit est donc constitué par du para-méthoxy β -chlorostyrolène mélangé à un peu d'un dérivé non chloré qui n'a pu être isolé.

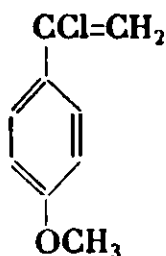
b) *Résidu de distillation*. — Ce résidu recristallisé plusieurs fois dans le benzène se présente sous forme de lamelles blanches brillantes, F. = 212° , un peu soluble dans le benzène et l'acide acétique bouillants, très peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans les autres solvants. Il est sublimable et présente une légère fluorescence bleue en solution.

Analyse $C_{11}H_{10}O_2$ Calc. C 79,30 H 6,90 Tr. C 79,50 H 6,78

L'oxydation permanganique donne uniquement de l'acide anisique ; l'oxydation au bichromate donne un mélange d'aldéhyde et d'acide anisique. Ce produit correspond donc au 4,4'-diméthoxystilbène ou photoanéthol.



III. — *Traitement de l' α,β -dichloroéthylanisol brut par l'éthylate de sodium; Préparation du para-méthoxy α -chlorostyrolène.*



Le dichloroéthylanisol provenant de la condensation de 1 molécule d'anisol avec une molécule de chloracétal est traité par 2 molécules d'éthylate de sodium en solution dans l'alcool absolu, pendant 4 heures, au bain-marie. Il se forme un précipité abondant de chlorure de sodium. On distille la plus grande partie de l'alcool, puis on traite par l'eau, extrait à l'éther et sèche sur SO_4Na_2 .

La distillation dans le vide donne les fractions suivantes :

(1)	Eb_{10} : 50-60°	40 g.	(anisol)
(2)	Eb_{10} : 115-125°	60 g.	
(3)	Résidu $\text{Eb}_{10} > 170^\circ$	20 g.	

Fraction 2. — La fraction 2 cristallise dans le ballon récepteur. Par essorage on recueille 47 g. d'un produit cristallisé et 13 g. d'un produit liquide. Par recristallisation dans l'alcool du produit cristallisé on obtient un composé blanc bien cristallisé fondant nettement à 45°. C'est le para-méthoxy α -chlorostyrolène.

Ce composé s'altère très rapidement à l'air. Abandonné à lui-même il se colore rapidement et dégage abondamment de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques jours, il est transformé en une masse rouge résineuse. Celle-ci, traitée par l'eau à l'ébullition a donné les produits suivants :

1° Par entraînement à la vapeur un produit qui, repris par l'éther, cristallise en aiguilles blanches, $F. = 35^\circ$. Il a été identifié avec la para-méthoxyacétophénone.

2° En solution dans l'eau un produit rouge vif qui précipite par refroidissement sous forme d'une poudre rouge soluble dans l'alcool et l'acide acétique en donnant des solutions douées d'une très belle fluorescence verte. Ce produit n'a pas encore été identifié.

3° Un produit résineux fondant vers 70°.

Caractérisation du para-méthoxy α -chlorostyrolène.

1° Il se transforme spontanément en para-méthoxyacétophénone.

2° Il s'hydrogène sur le platine en fixant H_2 pour 1 molécule de chlorure en donnant quantitativement le para-éthylanisol.

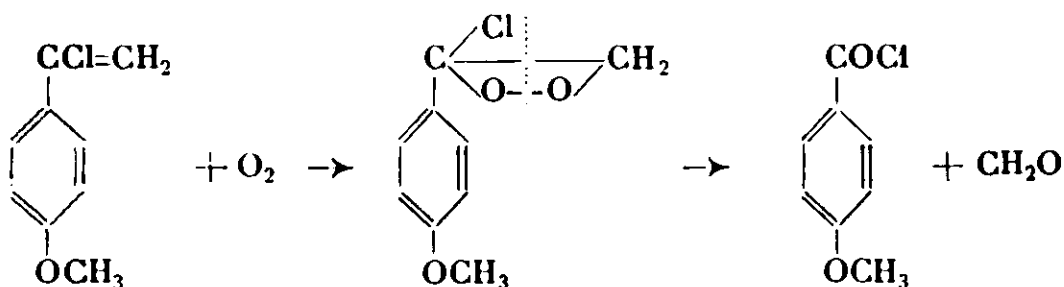
3° Il est oxydé par le permanganate en donnant quantitativement l'acide anisique, $F. = 183^\circ$.

4° Analyse $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}$ Calculé Cl 21,06 Trouvé Cl 20,90

5° *Ozonolyse.* — Le traitement de ce chlorure en solution dans le

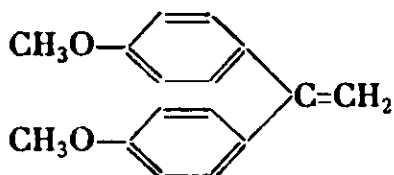
tétrachlorure de carbone, suivi de l'hydrolyse de l'ozonide obtenu donne de l'acide anisique et du méthanal.

6° *Action de l'oxygène.* — Agité en présence d'oxygène pur, le *p*-méthoxy α -chlorostyrolène s'oxyde rapidement et fixe en quelques heures environ $3/2$ O₂ par molécule-gramme. On obtient une masse brune dégageant de l'acide chlorhydrique, qui, traitée par l'eau, fournit une solution renfermant de l'acide anisique et du méthanal. Il reste, contrairement à ce qu'on observe dans l'ozonolyse, un résidu résineux important. Dans les produits de l'oxydation on ne retrouve pas le composé fluorescent qui prend naissance en présence d'une quantité limitée d'oxygène. La réaction d'oxydation est analogue à celle qui a été signalée par Dufraisse dans le cas de l' α -chlorostyrolène (5).



Résidu de distillation. — Ce résidu recristallisé dans le benzène donne un produit cristallisé en large lamelles blanches brillantes fondant à 143°.

C'est l' α,α -bis-(4-méthoxyphényl)-éthylène : C₁₆H₁₆O₂.



- (1) Analyse C₁₆H₁₆O₂, Calc. C 80,00 H 6,67 Tr. C 79,70 79,54 H 7,16 6,60
 (2) Cryoscopie (benzène) Calc. M = 240 Tr. M = 220
 (3) Dosage des groupes OCH₃ (Zelzel) Calc. OCH₃ 23,8 Tr. 27,6

4° L'oxydation par le bichromate de potassium donne quantitativement la 4,4'-diméthoxy-benzophénone, F. = 144°.

Ce composé avait déjà été préparé par Gattermann (6) à partir de l'anisol, du chlorure d'acétyle et du chlorure d'aluminium.

IV. — *Traitement de l' α,β -dichloroéthylanisol brut par la potasse alcoolique.*

Le dichlorure brut provenant de 1 molécule d'anisol est traité pendant 4 heures au bain-marie par une solution de 112 g. de potasse dans 100 g. d'eau et 300 g. d'alcool à 95°. On chasse une partie de l'alcool par distillation, on ajoute de l'eau et on extrait à

(5) DUFRAISSE et VIEL, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, 37, 876.

(6) GATTERMANN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1880, 22, 1132.

l'éther. On essore 17 g. d' α,α -bis-(4-méthoxy-phényl)-éthylène, $F. = 143^\circ$, qui est peu soluble dans l'éther. Après distillation de l'éther, la distillation dans le vide du produit obtenu donne les fractions suivantes.

(1)	$Eb_{16} : 50-60^\circ$	11 g.	(anisol)
(2)	115-130°	34 g.	
(3)	140-150°	30 g.	
(4)	Résidu	25 g.	

La fraction 2 est constituée par le para-méthoxy α -chlorostyrolène que l'on peut faire cristalliser. La fraction 3, redistillée, passe presque entièrement entre 145 et 148° sous 16 mm.; sa densité et son indice sont les suivants :

$$d_4^{20} = 1,113 \quad n_D^{20} = 1,5230$$

Cette fraction est constituée par le para-méthoxy (α -éthoxy- β -chloro)-éthylbenzène, composé que nous retrouverons plus loin dans l'action du cyanure de potassium sur le dichlorure, où nous indiquerons son identification.

Le résidu 4 est constitué presque uniquement par l' α,α -bis-(4-méthoxyphényl)-éthylène, $F. = 143^\circ$.

V. — *Action du cyanure de potassium en solution hydro-alcoolique sur l' α,β -dichloroéthylanisol. Préparation du para-méthoxy (α -éthoxy β -chloro)-éthyl-benzène. $C_{11}H_{15}O_2Cl$.*

Dans le dichlorure brut provenant de la condensation d'une molécule d'anisol avec une molécule de chloracétal, on verse une solution de 70 g. de cyanure de potassium dans 100 g. d'eau et 250 g. d'alcool à 95° . On porte le mélange à l'ébullition; la réaction se déclanche vers 60° et est très exothermique; elle dure un quart d'heure. On chauffe ensuite à reflux pendant une heure. Le produit brunit fortement par suite de la libération d'acide cyanhydrique. On essore le chlorure de potassium formé et on distille l'alcool sous pression réduite. On lave à l'eau puis on extrait à l'éther. La distillation donne les fractions suivantes :

(1)	$Eb_{16} : 55-60^\circ$		40 g.	(anisol n'ayant pas réagi)
(2)	$Eb_{16} : 120-130^\circ$	$n_D^{20} = 1,5080$	5 g.	
(3)	$Eb_{16} : 145-150^\circ$	$n_D^{20} = 1,5250$	53 g.	
(4)	$Eb_{16} > 200^\circ$	Résidu de distillation	10 g.	

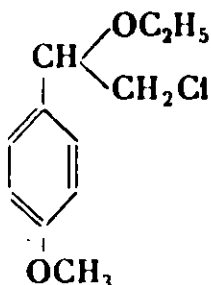
La fraction 2 est colorée en jaune et a une odeur analogue à celle du chloracétal; elle doit provenir de l'action de celui-ci sur le cyanure de potassium. La quantité très faible de ce produit ne nous a pas permis d'en faire l'étude.

Le résidu de distillation cristallise dans le ballon; par recristallisation dans le benzène, on obtient un composé bien cristallisé en lamelles, fondant à 212° . C'est le 4.4'-diméthoxystilbène.

La fraction 3 est soumise à une distillation fractionnée très serrée; on obtient ainsi une fraction de 30 g. ayant les constantes suivantes :

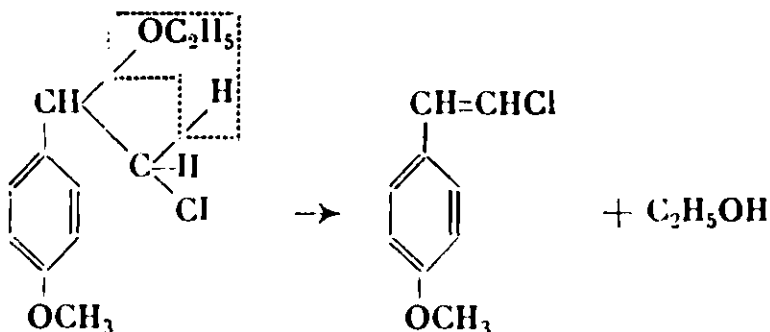
$$Eb_{16} : 147^\circ \quad n_D^{20} = 1,5220 \quad d_4^{20} = 1,127$$

Cette fraction est constituée par le para-méthoxy (α -éthoxy β -chloro)-éthylbenzène.



Analyse $C_{11}H_{13}O_2Cl$ Calc. Cl 16,55 Tr. Cl 16,80

La constitution de ce produit a été vérifiée par les résultats de la pyrolyse. La distillation sous la pression atmosphérique avec entraînement par CO_2 provoque le départ d'une molécule d'alcool et la formation de para-méthoxy β -chlorostyrolène. En effet, par distillation du produit de la pyrolyse, on peut isoler un peu d'alcool éthylique (mélangé à de l'aldéhyde acétique) et une fraction importante (environ 70 0/0 du poids du composé soumis à la pyrolyse), $Eb_{16} = 133-138^\circ$, $n_D^{20} = 1,5700$, qui cristallise par refroidissement. Par essorage on isole le para-méthoxy β -chlorostyrolène, fondant à 32° . La réaction est la suivante :



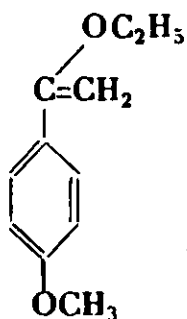
Traitement du para-méthoxy (α -éthoxy β -chloro)-éthylbenzène par l'éthylate de sodium.

18 grammes de para-méthoxy (α -éthoxy- β -chloro)-éthylbenzène ont été traités pendant 3 heures au bain-marie par une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool (5 g. de sodium dans 100 g. d'alcool absolu). Il se forme un dépôt abondant de chlorure de sodium. On distille une partie de l'alcool, on traite par l'eau et on extrait à l'éther. La distillation sous pression réduite donne une fraction principale (10 g. environ) qui a les constantes suivantes :

Eb_{16} : $135-137^\circ$ $n_D^{20} = 1,5325$ $d_4^{20} = 1,050$

Cette fraction est constituée par le para-méthoxy α -éthoxystyrolène. En effet, cette fraction ne contient plus que des traces de chlore ; le dosage des groupes alcoyles par la méthode de Zeisel en présence d'anhydride acétique indique la présence de deux groupes alcoyles. $(OCH_3 + OC_2H_5)$ 0/0 Calc. 42,7 Tr. 38,6.

L'hydrogénation sur le platine d'Adams donne un peu de para-



éthylanisol ($Eb_{16} = 83-85^\circ$, $n_D^{20} = 1,5100$) et surtout du para-méthoxy- α -éthoxyéthylbenzène $CH_3O-C_6H_4-CH<\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ qui a les constantes suivantes :

$$Eb_{16} : 114-115^\circ \quad n_D^{20} = 1,5080 \quad d_4^{20} = 0,905$$

Ce corps avait déjà été préparé par l'un de nous en chloroéthylant l'anisol et en traitant le chlorure formé par l'éthylate de sodium.

VI. — Préparation de quelques homologues de l' α et du β -chlorométhoxystyrolène.

Nous avons essayé d'étendre la méthode de condensation du chloracétal à d'autres éthers oxydes phénoliques : l'ortho et le para crésolate de méthyle et le thymate de méthyle. Les rendements en dichlorures $\alpha\beta$ correspondants ont été faibles (de l'ordre de 5 0/0 par rapport aux éthers oxydes initiaux), aussi avons nous préféré préparer les α,β -dichloroéthylanisols homologues par fixation de Cl_2 sur les méthoxystyrolènes correspondants, lesquels ont été préparés par déchlorhydratation sur la pyridine des dérivés α -chloroéthylés des homologues de l'anisol. Les rendements en dichlorures atteignent ainsi 25 0/0. Le traitement de ces dichlorures par l'éthylate de sodium ou par la pyridine conduit ensuite aux α ou aux β chlorostyrolènes.

Nous avons ainsi préparé par cette méthode les para-méthoxy α et β chlorostyrolènes déjà obtenus directement, puis les méthyl-3-méthoxy-4 α - et β -chlorostyrolènes, les méthyl-5-méthoxy-2 α - et β -chlorostyrolènes et les méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4 α - et β -chlorostyrolènes.

Les chlorures β sont stables, les chlorures α au contraire s'oxydent à l'air plus rapidement en se décomposant partiellement. Voici les constantes et les analyses de ces composés :

Méthyl-3 méthoxy-4 α -chlorostyrolène, $C_{10}H_{11}OCl$ (I).

Liquide $Eb_{16} : 145-150^\circ$ $n_D^{20} = 1,5650$ $d_4^{20} = 1,163$ Calc. Cl 19,45 Tr. Cl 20,2

Méthyl-3 méthoxy-4 β -chlorostyrolène, $C_{10}H_{11}OCl$ (II).

Solide (lamelles blanches) $Eb_{16} : 155-158^\circ$ F. = $65^\circ,5$ Calc. Cl 10,45 Tr. Cl 10,44

Méthyl-5 méthoxy-2 α -chlorostyrolène, $C_{10}H_{11}OCl$ (III).

Liquide Eb_{16} : 135-137° $n_D^{20} = 1,5488$ $d_4^{20} = 1,113$ Calc. Cl 19,45 Tr. Cl 18,60

Méthyl-5 méthoxy-2 β -chlorostyrolène, $C_{10}H_{11}OCl$ (IV).

Liquide Eb_{16} : 143-145° $n_D^{20} = 1,5715$ $d_4^{20} = 1,178$ Calc. Cl 19,45 Tr. Cl 20,7

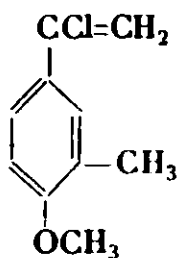
Méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4 α -chlorostyrolène $C_{13}H_{17}OCl$ (V).

Liquide Eb_{16} : 158-160° $n_D^{20} = 1,5230$ Calc. Cl 15,80 Tr. Cl 16,03

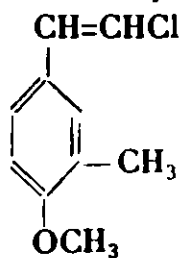
Il se produit dans la même réaction une quantité importante de méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4 (α -éthoxy β -chloro)-éthylbenzène, $Eb_{16} = 164-165^\circ$, $n_D^{20} = 1,5260$, qui donne par pyrolyse le chlorure β (VI). Il se produit également une certaine quantité d'un composé, $Eb_{16} = 145-150^\circ$, $n_D^{20} = 1,5235$ qui est probablement le méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4 α -éthoxystyrolène).

Méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4 β -chlorostyrolène, $C_{13}H_{17}OCl$ (VI).

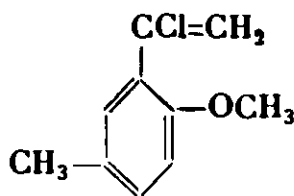
Liquide Eb_{16} : 155-160° $n_D^{20} = 1,5578$ $d_4^{20} = 1,005$ Calc. Cl 15,80 Tr. Cl 16,50



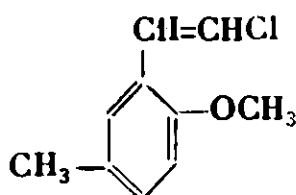
(I)



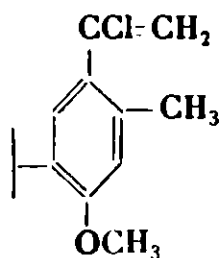
(II)



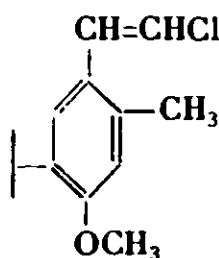
(III)



(IV)



(V)



(VI)

N° 21. — Note sur la réduction par les charbons actifs de composés minéraux oxydants en solution; par A. RAMAT.

(5.7.1939)

Les charbons actifs utilisés comme décolorants agissent par adsorption. Dans différents cas, où l'électrolyte est un oxydant, la solution présente un certain temps les réactions du composé de degré d'oxydation immédiatement inférieur à celui du corps considéré. Cette phase de réduction précédant l'adsorption peut être mise nettement en évidence.

Des recherches récentes ont montré que les sels d'acides forts et bases fortes en solution, ne sont adsorbés qu'après hydrolyse. Les charbons activés à haute température adsorbent l'acide et libèrent la base. Pour les autres charbons, l'inverse se produit. Dans les solutions de sels acides forts-bases faibles ou acides faibles-bases fortes, le même phénomène se produit parallèlement à l'adsorption de molécules non hydrolysées.

Ces études ne rendent pas compte de phénomènes de réduction qui, dans certains cas, sont fort nets.

Ils sont particulièrement faciles à observer avec les solutions de permanganate.

Le charbon utilisé est du charbon adsorbant *granulé* activé à la vapeur d'eau.

50 cm³ d'une solution sensiblement décimale de permanganate sont mis en contact avec 5 g. de charbon *dépoussiéré* (les poussières rendent moins visibles les variations de teinte).

Une légère agitation permet de voir passer la coloration du violet au violet brun, brun, brun vert, vert bleuté, vert foncé franc.

En laissant reposer, on repasse au brun rouge. Une nouvelle agitation ramène le vert.

Il arrive cependant un moment où on ne peut faire réapparaître le vert. Finalement la liqueur devient incolore en même temps qu'il se dépose un précipité brun rouge.

Cette coloration verte implique la formation du manganate par réduction.

Le manganate repasse suivant le processus connu, sous l'action de l'air (CO₂) à l'état de permanganate.



Le permanganate reformé redonnera par réduction la coloration verte que l'on observe après chaque agitation. D'autre part, d'après ce qui a été dit au début, le charbon a libéré MnO₃H₂. L'hydroxyde réagissant sur l'acide manganoux donne le manganate brun rouge observé en fin de décoloration (Mn₂O₃).

Pour vérifier que ce ne sont pas des produits contenus dans le charbon qui provoquent cette réduction, des essais comparatifs ont été faits avec des charbons lavés et des charbons privés par chauffage à 120° du CO et de H₂ qu'ils pourraient contenir (gaz des fours d'activation). Les lavages abaissent le pourcentage de cendres de 5 à 0,5 0/0. Les eaux de lavage ne présentent absolument aucun caractère réducteur, mais seulement une réaction alcaline très nette; en aucun cas elles ne provoquent de variation de teinte dans une liqueur de permanganate.

Les charbons ainsi traités permettent d'observer la même phase de réduction en manganate. Dans les charbons lavés, la coloration verte, bien que très nette est moins persistante, car on est en milieu neutre, alors que dans les autres cas, l'alcalinité du charbon ralentit fortement la réaction (1) : retour du manganate au permanganate.

Voici d'ailleurs l'aspect de diverses solutions de permanganate

après une première agitation de 20 secondes et 40 secondes de repos.
Volume de permanganate : 50 cm³. Poids de charbon 5 g.

MnO ₄ K-N	MnO ₄ K-N/2	MnO ₄ K-N/5	MnO ₄ K-N/10	Charbons
violet	violet foncé	vert bleu foncé	vert foncé franc	non traité
—	—	brun noir	vert sombre	lavé
—	—	brun vert	vert foncé franc	exempt CO et H ₂

Cette phase de réduction précédant l'adsorption peut être vérifiée également d'une façon fort nette pour les solutions de sulfate ferrique et de ferricyanure de potassium qui passent respectivement à l'état de sulfate ferreux et de ferrocyanure de potassium. Les essais ont été effectués exclusivement avec des charbons très bien lavés et passés à 120°.

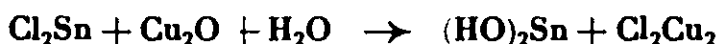
(SO₄)₃Fe₂. — 100 cm³ d'une solution à 5 0/0 sont agités avec 10 g. de charbon pendant 20 secondes. On prélève alors quelques cm³ du liquide déjà presque incolore et on les fait couler dans une solution à 5 0/0 de FeCy₆K₃. On obtient immédiatement la coloration bleue indiquant la présence de SO₄Fe, coloration que les eaux de lavage du charbon, filtrées, puis additionnées de ferricyanure ne donnent nullement avec (SO₄)₃Fe₂ (coloration brune). En répétant les mêmes essais avec des solutions de ferricyanure à la place de solution de sulfate ferrique on note aisément la formation de ferrocyanure (indicateur (SO₄)₃Fe₂).

Les résultats indiqués ici sont ceux qui sont directement observables sans travail d'analyse ou de séparation. Il est probable qu'une infinité d'autres absorptions sont précédées de réductions plus ou moins complètes, à la seule condition que les composés envisagés soient susceptibles de passer facilement à un degré d'oxydation moindre.

N° 22. — Action de l'oxyde cuivreux sur divers composés; E. MONTIGNIE.

(6.7.1939.)

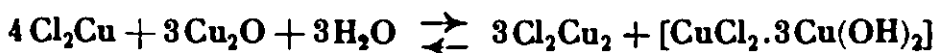
Le chlorure stanneux décompose l'oxyde cuivreux, à froid, en donnant du chlorure cuivreux et de l'hydroxyde stanneux suivant l'équation :



à chaud, la réaction est très rapide et on obtient un composé légèrement grisâtre.

Le chlorure stannique donne également du chlorure cuivreux et de l'hydroxyde stannique.

Le chlorure cuivrique est lentement décomposé à froid, rapidement à l'ébullition, en chlorure cuivreux et oxychlorure cuivrique. Réaction d'équilibre qui, à chaud, a lieu de gauche à droite, à froid en sens inverse :



En préparant de l'iodure cuivrique par action du sulfate de cuivre sur l'iodure de potassium et en faisant agir l'oxyde cuivreux on obtient un mélange d'iodure cuivreux et d'oxyiodure; la solution filtrée est brune, elle contient de l'iode provenant de la décomposition de l'iodure cuivrique instable.

Le chlorure mercurique est réduit à chaud en chlorure mercureux puis en mercure; de même l'azotate mercureux donne du mercure.

Le chlorhydrate d'hydrazine donne facilement du chlorure cuivreux se dissolvant à chaud et se déposant par refroidissement, il se dégage de l'azote :



Le chlorhydrate de semicarbazide donne à chaud une solution bleue, un dégagement d'azote et un peu d'ammoniac.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine dégage de l'azote en donnant du chlorure cuivreux.

L'iodure d'arsenic à chaud en solution aqueuse est décomposé avec formation d'iodure cuivreux :



Propriétés basiques de l'oxyde cuivreux.

On sait qu'avec les acides Cu_2O donne des sels cuivreux, c'est un oxyde basique faible.

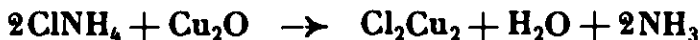
Une propriété intéressante à signaler est son action sur les sels ammoniacaux sur lesquels il agit comme une base forte telle que HOK , HONa .

En présence d'oxyde cuivreux, tous les sels ammoniacaux dégagent de l'ammoniac.

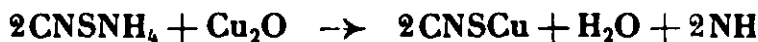
En triturant au mortier du chlorure d'ammonium et de l'oxyde cuivreux on constate un dégagement de NH_3 avec formation de chlorure cuivrique :



à chaud, dans un tube fermé, on obtient un résidu de chlorure cuivreux :



Avec les solutions aqueuses de sels ammoniacaux, bromure, phosphate, acétate, oxalate, sulfocyanure, etc., on obtient toujours une solution bleue de complexe cuivrique et un départ d'ammoniac. Avec le sulfocyanure d'ammonium, il se dépose un mélange gris de sulfocyanures cuivreux et cuivrique :



La réaction générale de décomposition des sels ammoniacaux par l'oxyde cuivreux peut donc se formuler :



Cu_2R_2 peut s'oxyder à chaud et donner CuR_2 ou encore Cu_2R_2 peut être instable :



Notons que le chloramidure de mercure, $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ qui n'est pas décomposé par la potasse est détruit par l'oxyde cuivreux et donne un dégagement d'ammoniaque.

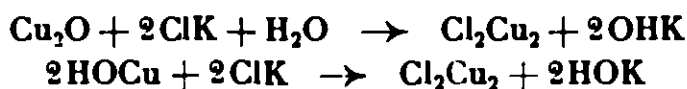
D'autre part, nous savons que :

1° L'eau oxygénée est aisément décomposée par Cu_2O ;

2° Le soufre en suspension dans l'eau donne rapidement à l'ébullition du sulfure cuivreux Cu_2S ;

3° L'ammoniaque dissout l'oxyde avec formation d'un complexe ;

4° Il réagit sur les chlorures, bromures, iodures alcalins et alcalino-terreux en mettant l'alcali en liberté ; la réaction commence à froid sauf pour les chlorures alcalins. A chaud elle est plus rapide mais elle reste néanmoins faible avec les chlorures alcalins. Elle se fait facilement à froid avec l'hydroxyde HOCu :



de même le chlorure de magnésium donne l'hydroxyde $(\text{HO})_2\text{Mg}$.

Ces diverses propriétés présentent certaines analogies avec celles de l'oxyde d'argent. Toutefois l'oxyde cuivreux n'absorbe pas l'anhydride carbonique de l'air ; mais l'hydroxyde fraîchement préparé l'absorbe en donnant des carbonates complexes.

Cu_2O n'est pas réduit par les métaux tels que le zinc, le cadmium, l'étain, le mercure.

L'iode en présence d'eau ne donne aucune réaction, tandis que l'oxyde d'argent donne dans ces conditions de l'iodure d'argent et de l'acide iodique.

(Laboratoire de l'auteur,
112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 23. — Coefficient tampon des vina ; par E. CANALS et M^{lle} P. VERGNES.

(8.7.1939.)

1. L'établissement de la courbe des variations du pH d'un vin au cours de la neutralisation montre l'existence de plusieurs points d'inflexion dont les tangentes sont les unes horizontales (à $\text{pH} = 4,05$ 4,46 ; 4,80) une autre verticale (à pH compris entre 8,4 et 8,8).

Les premiers points correspondent aux p_K des acidités secondes de l'acide tartrique et de l'acide malique et au p_K de l'acide acétique, le point à tangente verticale correspond au point de neutralisation du vin.

En utilisant le p_H 4,05 du vin, on peut établir une méthode de dosage de l'acide tartrique.

On sait que l'on appelle effet tampon d'une solution, la résistance de celle-ci aux brusques variations du p_H . On chiffre cet effet par le rapport :

$$t = \frac{\Delta m}{\Delta p_H}$$

Δm étant la quantité d'acide ou de base nécessaire pour produire une variation Δp_H du p_H ; t est appelé *coefficient tampon*.

Nous avons essayé de déterminer ce coefficient pour quelques vins rouges, rosés et blancs.

En établissant la courbe des variations du p_H d'un vin pendant sa neutralisation, les p_H étant déterminés électrométriquement, soit avec une électrode à quinhydrone soit avec des électrodes à antimoine, soit encore avec une électrode à hydrogène, nous avons obtenu des courbes en S.

Entre les p_H 2,9 et 5, la courbe présente plusieurs points d'inflexion dont les tangentes sont horizontales, ces points correspondant à des valeurs maxima de t .

D'autre part au delà du p_H 5, la courbe de neutralisation présente une partie sensiblement rectiligne. En examinant les valeurs de t entre les p_H 5 et 11, on constate que le coefficient tampon passe par un minimum, correspondant au point d'inflexion dont la tangente est verticale; c'est le point d'équivalence pour lequel l'acidité totale du vin est exactement saturée.

Si à l'ordonnée p_H 7 on mène une parallèle aux abeisses, celle-ci coupe la partie sensiblement rectiligne de la courbe en un point dont l'abscisse donne le nombre de cm^3 de solution de HONa titrée pour la neutralisation à p_H 7.

La dernière partie curviligne de la courbe, de p_H 9 à p_H 12,6, est régulière et ne présente, du moins dans nos mesures, aucun autre point d'inflexion.

En comparant les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe de neutralisation et celles fournies par les dosages habituels de l'acidité totale des vins, on constate que l'acidité mesurée à la phénolphthaléine correspond au point d'équivalence. Celui-ci pour nos échantillons, oscillait entre les p_H 8,4 et 8,8 valeurs dépassant nettement la neutralité ionique des solutions.

La courbe de neutralisation présente encore un intérêt plus grand dans la région comprise entre les p_H 3 et 5, région où l'on observe les points d'inflexion à tangente horizontale. Tous les vins montrent un coefficient tampon élevé aux p_H 4,05 et 4,46; ce sont là les valeurs des p_K des acidités secondes de l'acide tartrique et de l'acide malique. On observe parfois encore un autre point d'inflexion à p_H 4,80, il correspond au p_K de l'acide acétique.

Nous avons entrepris l'étude systématique dans les vins, du point d'inflexion correspondant au deuxième p_K de l'acide tartrique.

Tout d'abord avec des solutions titrées d'acide tartrique pur, nous avons déterminé la proportion de HONa N/10 nécessaire pour obtenir p_H 4,05 ; ensuite en utilisant les courbes de neutralisation obtenues avec des échantillons de vins de régions différentes, nous avons déterminé le nombre de cm^3 de solution alcaline titrée nécessaire pour obtenir p_H 4,05 et calculé la proportion d'acide tartrique correspondant à ces nombres. Comparativement, l'acide tartrique était dosé dans les échantillons de vin par la méthode Pasteur-Reboul.

Liquides		HONa N/10 en cm^3 pour 10 cm^3 de vin	Acide tartrique en g. 0/00	
			par p_K	Pasteur-Reboul
Solution ac. tartrique à 3 g. 0/00.		2,7		
Solution ac. tartrique à 4,20 0/00.		3,8		
Solution ac. tartrique à 5,20 0/00.		4,7		
Vin Montpellier (Hérault).....	rouge	4,35	5,01	4,95
Vin Gignac (Hérault).....	rouge	3,25	3,75	4,12
Vin Mireval (Hérault).....	rouge	3,50	4,03	3,83
Vin Tressan (Hérault).....	rouge	2,75	3,11	2,95
Vin Tressan (Hérault).....	rouge	2,60	3	3,22
Vin Vauvert (Gard).....	rosé	2,25	2,59	2,55
Vin Frontignan (Hérault).....	blanc sec	4,8	5,33	5,17
Vin Frontignan (Hérault).....	blanc sec	4,8	6,44	6,50

Nous avons également porté notre investigation sur les vins doux pour lesquels la méthode de Pasteur Reboul n'est pas sûre ; nous avons comparé nos résultats avec ceux fournis par la méthode Kling-Peynaud.

Liquides		HONa N/10 en cm^3 pour 10 cm^3 de vin	Acide tartrique en g. 0/00	
			par p_K	Kling-Peynaud
Vin Vauvert (Gard).....	grenache doux	5,7	6,38	6,32
Vin Frontignan (Hérault).....	blanc doux nat.	2,1	2,33	2,30
Vin Frontignan (Hérault).....	mistelle	3,5	3,88	3,80
Vin Frontignan (Hérault).....	rouge doux nat.	2,5	2,78	2,65
Vin Frontignan (Hérault).....	rouge	2,5	2,78	2,71

Ces résultats nous montrent que l'on peut doser l'acide tartrique total d'un vin en utilisant la neutralisation de celui-ci jusqu'à p_H 4,05 ; pour les vins rouges on utilisera la méthode électrométrique et pour les vins blancs la méthode chromométrique de détermination du p_H .

Méthode électrométrique.

On constitue une pile avec une électrode à quinhydrone comme pôle positif et une électrode au calomel comme pôle négatif. L'électrode à quinhydrone est constituée par un petit cristalliseur pouvant recevoir aisément la solution titrée alcaline et renfermant 10 cm^3 saturé de quinhydrone. En outre l'électrode au calomel et à ClK saturé, par son tube latéral garni d'un robinet tenu fermé communiqué avec le vin. On ajoute progressivement HONa N/10 dans le vin. On agite pour saturer le mélange de quinhydrone et on prend la différence de potentiel jusqu'à ce que l'on obtienne celle correspondant à p_H 4,05.

Méthode chromométrique.

Pour les vins blancs ou rosés peu colorés, la méthode chromométrique donne des résultats satisfaisants à condition d'utiliser le comparateur de Walpole.

On commence d'abord par déterminer approximativement la quantité de HONa N/10 nécessaire pour obtenir p_H 4,05. Le tube étalon servant pour la comparaison est constitué par une solution acéto-acétique de p_H 4,05 additionnée le bleu de bromophénol de Clark et Lubs.

Il faut avoir soin, lorsque l'on compare au Walpole, de grouper selon l'axe de vision, d'une part, le tube contenant le vin analysé, le colorant et la solution alcaline, précédé d'un tube d'eau distillée, et d'autre part, le tube contenant le mélange tampon et le colorant précédé d'un tube renfermant 10 cm³ de vin additionné de la même quantité de solution alcaline que le tube à essayer, car celle ci a pour certains vins une action sur la matière colorante provoquant une coloration supplémentaire.

Ensuite, en tenant compte de cette première détermination, on prépare une série de tubes renfermant 10 cm³ de vin et des quantités convenables de HONa N/10 de façon à obtenir des p_H allant de 3,8 à 4,2, tubes que l'on compare successivement au tube étalon. On détermine ainsi exactement la quantité de HONa nécessaire pour obtenir le p_H 4,05, et par suite la proportion d'acide tartrique du vin.

(Laboratoire de Physique. Faculté de Pharmacie de Montpellier.)

**N° 24. — Spectres de fluorescence des vins; par
E. CANALS et H. COLLET.**

(8.7.1939.)

L'étude spectrographique de la fluorescence des vins a été faite en excitant, par la raie 367 $m\mu$ de l'arc au mercure, les vins ramenés au préalable au même éclat.

Pour chaque spectre on a établi son étendue et son intensité évaluées par comparaison avec une solution étalon de sulfate de quinine.

La constatation de la fluorescence des vins n'est pas un fait récent. Certains œnologues ont essayé de différencier les vins d'origines diverses par la couleur de la lumière de fluorescence émise par les vins irradiés en lumière de Wood. D'autres, à l'aide de papiers filtres, faisaient absorber par ascension capillaire un volume déterminé de vin et notaient la lumière de fluorescence de ces papiers éclairés par des rayons U. V. La divergence dans les résultats obtenus montre le peu de certitude de ces essais; d'ailleurs l'œil est un mauvais juge pour l'appréciation d'une couleur.

On a également pensé préciser ces essais, en agissant non plus sur le vin total, milieu complexe dont certaines substances échappent encore à l'analyse, mais sur les produits extraits de ces vins à l'aide de dissolvants appropriés. Disons tout d'abord que les dissolvants habituellement utilisés en chimie analytique ne sauraient tous convenir parce que certains d'entre eux sont au bout d'un temps plus ou moins long partiellement décomposés par la lumière U. V. et deviennent fluorescents. D'autre part même parmi les dissolvants stables aux U. V. certains ne sont pas fournis par l'industrie dans un état de pureté optique suffisant, ils peuvent présenter une fluorescence plus ou moins marquée. Toutefois en rectifiant par distillation dans le vide ces dissolvants chimiquement purs, on peut obtenir des produits convenables pour les essais qui nous intéressent. Evidemment chaque dissolvant, extrait du vin, un ensemble de substances qui lui est particulier, ou du moins n'enlève la même substance qu'à des taux différents. Il n'est donc pas étonnant que l'on observe des lumières de fluorescence de couleurs variables avec les divers dissolvants. Nous avons nous-mêmes pu constater avec des vins rouges toute une gamme de couleurs difficilement appréciables à l'œil allant du violet foncé au mauve argent avec des intensités variables.

L'examen qualitatif de la fluorescence ne paraît donc pas devoir donner des termes de comparaison bien sûrs ; des essais plus précis s'imposaient, c'est ce que nous avons essayé de réaliser.

* * *

Nous avons envisagé deux techniques d'essais en opérant :

- 1° Sur le vin total ;
- 2° Sur les substances extraites du vin par un dissolvant approprié.

Dans un cas comme dans l'autre, nous avons étudié spectrographiquement la fluorescence du produit examiné, puis comparé celle-ci à celle fournie par une substance étalon. Le choix de cette dernière nous a demandé quelques tâtonnements puisqu'il fallait pour des mesures de quelque précision, obtenir dans les mêmes conditions d'observation, une fluorescence d'intensité fixe. Nous avons écarté la glycérine, pourtant utilisée par Werder et Zach, à cause de la difficulté d'obtention d'un produit pur. C'est une solution sulfurique de sulfate basique de quinine chimiquement pur à 4 g. 0/00 et de $p_H = 2$, qui nous a donné toute satisfaction.

Obtention des spectres.

Nous avons excité la fluorescence de nos vins ou de nos liquides d'extraction, par la raie 366 $m\mu$ de l'arc au mercure ; les radiations de l'arc ont été filtrées par un écran de Wood de 4 millimètres d'épaisseur, qui ne laisse passer sensiblement que la radiation précitée.

Nous avons formé l'image de l'arc au sein du liquide à étudier au moyen d'une lentille en quartz. Le liquide est contenu dans une cuve de verre à faces parallèles dont la partie supérieure (par où passe la radiation excitatrice) est fermée par une lame de quartz

de façon à éviter la chute de poussières dans le liquide. L'image de l'arc est prise en bout par la fente du spectrographe. Les bords supérieurs de la cuve étaient noircis, de façon à éviter la fluorescence parasite du verre.

Les vins ont été débarrassés de toute trace de particules en suspension dans le liquide par centrifugation.

Pourtant une difficulté se présentait. On sait que le vin pur est très opaque aux radiations violettes et ultra violettes, de sorte que la lumière excitatrice est partiellement absorbée et la faible lumière de fluorescence excitée l'est également dans la mince couche de vin qui sépare l'image de l'arc du bord de la cuve. Dans de telles conditions l'obtention d'un bon cliché aurait demandé des poses trop longues. Il convenait donc de diluer les vins, mais quelle dilution prendre, puisque ces derniers ont des opacités différentes ? Pour que les vins puissent être examinés dans les mêmes conditions il fallait les observer en leur donnant une base commune. Pour cela nous avons choisi l'éclat. L'un de nous (1), dans les essais colorimétriques des vins, a établi avec un analyseur trichrome, leur éclat et montré que celui-ci est variable. C'est pourquoi, dans nos essais de fluorescence, nous avons ramené par dilution tous nos échantillons à posséder le même éclat.

La dilution s'imposant, il s'agissait de déterminer avec quel liquide celle-ci serait faite. Au préalable nous avons fait pour un échantillon (vin n° 6) deux dilutions dans les mêmes proportions, l'une (6₁) avec de l'eau distillée, l'autre (6₂) avec de l'alcool de degré identique à celui du vin. Nous avons utilisé la dilution par le mélange hydroalcoolique de même degré que le vin, pour ne pas changer le degré du vin d'abord et pour éviter ensuite, les modifications ioniques que l'addition d'eau ne peut manquer d'entraîner.

De façon à nous rendre compte si certaines substances volatiles du vin étaient fluorescentes nous avons également opéré sur les *distillats* acides ou neutres, c'est-à-dire obtenus directement ou après neutralisation des vins.

Nous avons de même opéré avec les *substances extraites des vins*, en utilisant comme L. Genevois (2) le trichloreéthylène optiquement pur comme dissolvant. Un volume de vin blanc était traité par un égal volume de dissolvant, l'extraction se faisant en trois reprises.

Représentation des résultats.

Un spectre de fluorescence se caractérise d'abord par son étendue puis par son intensité. La mesure de l'espace spectral occupé est facile, celle de l'intensité l'est beaucoup moins lorsqu'on ne dispose pas (comme c'était le cas pour nous) d'un microphotomètre enregistreur. Ne possédant que le microphotomètre de Fabry et Buisson nous avons dû effectuer des pointés très nombreux et calculer ensuite les densités optiques, ce qui a été particulièrement long et délicat. Nos pointés étaient effectués pour diverses longueurs

(1) H. COLLET, Thèse Pharmacien Supérieur, Montpellier, 1939.

(2) L. GENEVOIS. Recherche de la flavine dans les vins blancs. *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 4, 1504.

d'ondes espacées en moyenne de 50 Å environ. Les densités optiques ainsi obtenues étaient comparées à celle fournies par le spectre de fluorescence étalon. Chaque plaque comportait le spectre de fluorescence du vin et toute une série de spectres de fluorescence de l'étalon, obtenus avec des temps de pose différents (ceux-ci oscillant entre 5 minutes et 2 heures). Nous avons pu ainsi pour chaque vin, déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité de fluorescence.

Comme ces spectres avaient été obtenus sur des plaques pouvant être différentes (quoique nous ayons toujours employé des plaques de même marque « Guillemot Superfulgur » celles-ci provenant de la même boîte pour la même série d'expériences) nous avons pour obvier à cet inconvénient opéré de la façon suivante. Tout d'abord, nous avons établi la courbe de noircissement d'une plaque en utilisant la fluorescence de l'étalon. On sait que ces courbes sont en forme d'S comportant une partie rectiligne correspondant au temps d'exposition normal. Nous avons donné arbitrairement la valeur 100 au temps de pose correspondant à l'extrémité supérieure de la partie rectiligne (qui dans notre cas est de 90 minutes) et la valeur 0 à celui correspondant à la partie inférieure (soit 10 minutes). Nous déterminions à l'aide de cette courbe, par interpolation graphique, le temps en minutes correspondant aux densités optiques obtenues avec les vins et cela pour des longueurs d'ondes diverses. Nous comparions ainsi toutes nos densités optiques à la même plaque et obtenions le pourcentage de l'intensité de fluorescence correspondant. Il suffisait ensuite de dresser pour chaque vin la courbe représentative des pourcentages de fluorescence en fonction de la longueur d'onde.

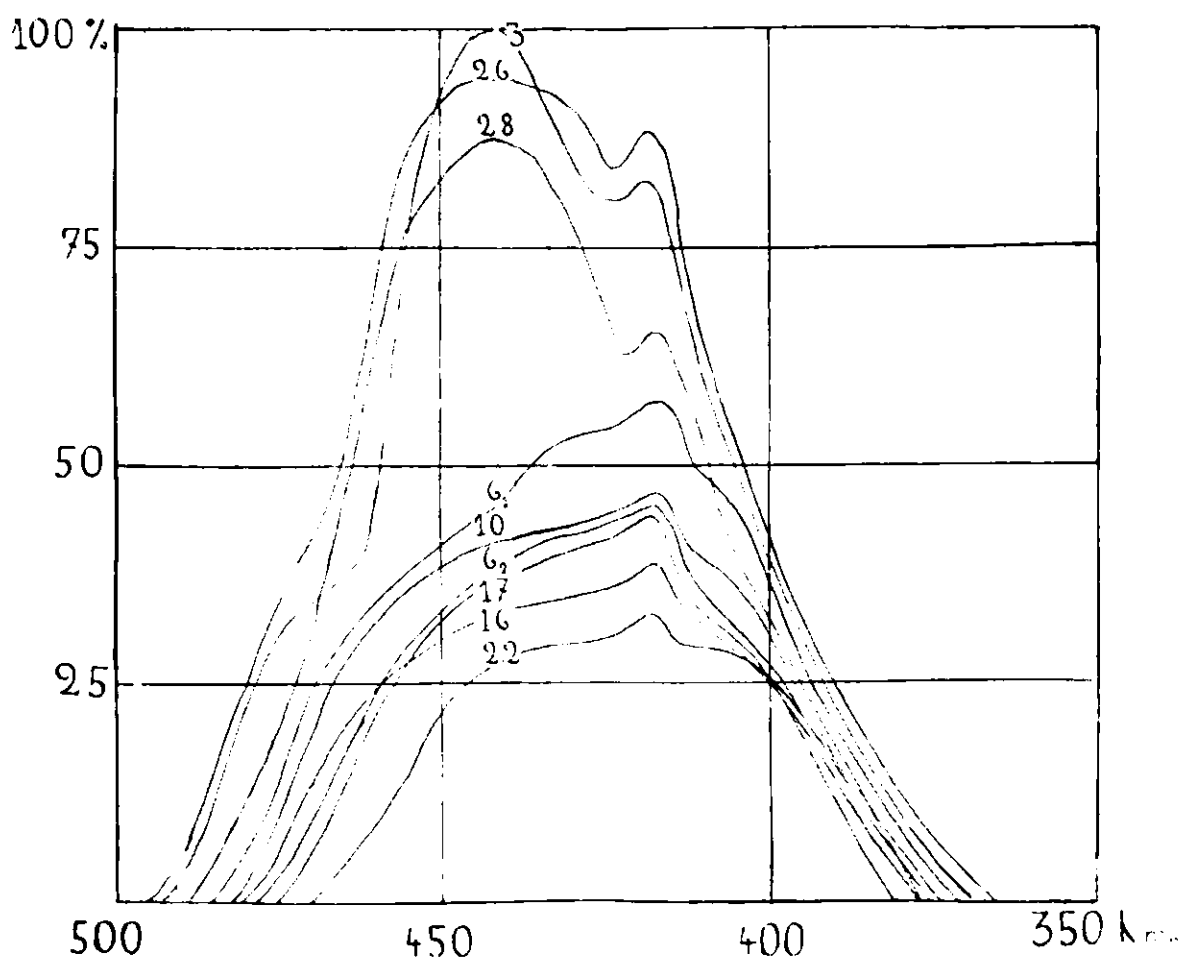
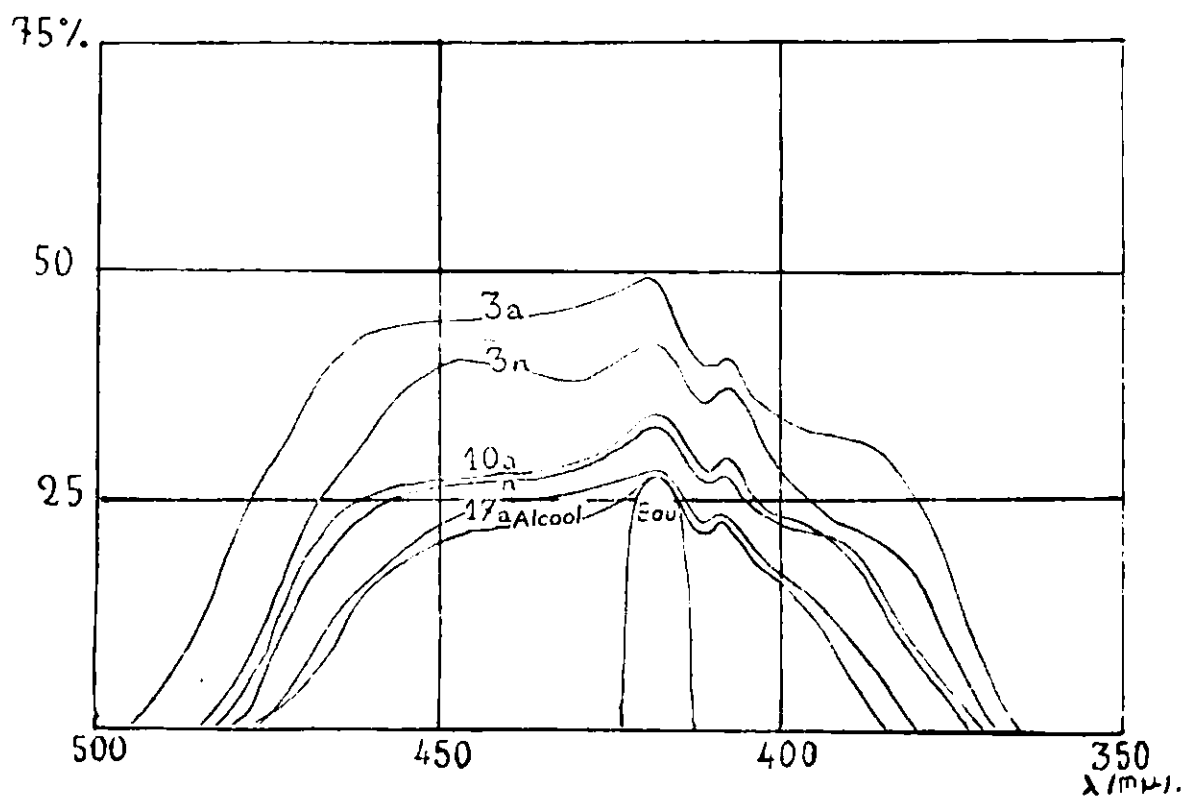
Notre spectrographe étant peu ouvert, nous avons dû pour ne pas poser trop longtemps, élargir la fente jusqu'à 300 μ . De la sorte, nous avons pu obtenir des spectres suffisamment posés en quatre heures. L'éclat auquel nous avons ramené tous nos vins est celui que présentait le vin blanc le plus clair de la série qui est de 114×10^{-2} .

RÉSULTATS.

L'expérience nous a montré qu'il était préférable de prendre la fluorescence totale des vins plutôt que celle des produits extraits par des dissolvants. En prenant en effet sur une même plaque, les spectres de fluorescence du vin blanc n° 9 pur, du vin débarrassé de la flavine, et de la flavine en solution dans le trichloroéthylène, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Etendue du spectre	Maximum	
		λ	Intensité
Vin n° 9 pur	493 à 378 m μ	440 m μ	68 0/0
Vin sans flavine	493 à 390 m μ	440 m μ	65 0/0
Flavine dans le trichloroéthylène...	480 à 378 m μ	408 m μ	26 0/0
		435 m μ	24 0/0

On voit donc que le produit extrait par le trichloroéthylène, que nous appelons flavine avec L. Genevois, n'intervient que pour une



faible part dans la fluorescence du vin étudié, il reste encore d'autres substances fluorescentes que nous ne pouvions négliger dans notre étude. C'est pourquoi, nous ne donnons ici que les résultats obtenus uniquement avec les vins.

	λ (m μ)	400	480	470	460	450	440	430	418	408	300	380	Etendue du spectre	Maximum	
														Place	Valeur
3 rosé Algérie	2,5	22,5	35	47,5	92,5	98,5	85	82,5	58	25	10	de 494 à 370 m μ	443 m μ	99	0/0
25 rosé Hérault	5	25	40	75	91,5	94,5	90	88,5	58	22,5	12,5	494 à 368	443	95	
28 blanc Hérault		11,5	31	65	84	87	78	65,5	43	17	7	488 à 372	441	87,5	
6 rouge		5	24	34	41	47	53,3	58	52	20	7	484 à 375	425	55	
Pyrénées-Orient. (dilué d'eau)															
10 blanc Algérie	1		23	33	39	41,5	43	46	43	16	6	481 à 376	425	43,5	
6 rouge Pyrén. (dilué alcool)			8,5	24,5	33	38,5	42	45,5	33,5	15	5,5	478 à 376	425	42,5	
17 rouge Algérie			5	21,5	32	37,5	40,5	43,5	32	15,5		376 à 382	425	41	
16 rouge Algérie			13	24,5	30	33	35	38	30,5	14	5	480 à 378	422	35	
22 rouge Hérault				8,5	21,5	28,5	30	33	28,5	15	7,5	470 à 378	420	30	
Distillats															
3 acide	4	21	35	43,5	45	45	47	49	40,5	32	26	495 à 368	448	45	
3 neutre		5	22	32,5	40	30,5	38	42,5	37,5	22	17	487 à 368	448	40	
10 acide		2	16	26	27	28	29	31,5	30	20	7,5	484 à 370	430	30	
10 neutre			14	24	26,5	27	28,5	31,5	28	21	9	480 à 372	430	29,5	
17 acide			6	16,5	22,5	25	26	28	23,5	10,5		475 à 380	430	26	
Alcool			4	15	20,5	22	23	27,5	19,5	6		480 à 382	430	23	
Eau								27				422 à 414	418	27,5	

CONCLUSIONS.

Qu'il s'agisse des vins ou des distillats nous observons que:

1° L'étendue des spectres de fluorescence est variable, il en est de même et de façon plus nette de l'intensité, les spectres les plus intenses ayant évidemment une étendue plus grande. Le vin le moins fluorescent observé (n° 22) possède un spectre s'étendant de 470 à 380 m μ , le maximum d'intensité correspondant à 30 0/0 de l'étalon; le plus fluorescent a un spectre s'étendant entre 494 et 370 m μ l'intensité du maximum valant 99 0/0 de l'étalon;

2° Les vins rouges possèdent une fluorescence moins marquée que les vins rosés et blancs. D'autre part la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité de fluorescence se déplace vers les grandes longueurs d'ondes au fur et à mesure que le maximum croît. Ainsi le vin le moins fluorescent a son maximum à $\lambda = 427$ m μ , pour le plus fluorescent le maximum est à $\lambda = 443$ m μ ;

3° Les différentes courbes présentent toutes un autre maximum mais dans la même région spectrale et pour tous les vins. S'agit-il d'un phénomène typique au vin? Non. L'unique longueur d'onde correspondant à ces maxima est égale à 418 m μ , or comme la raie excitatrice est 366 m μ , le calcul montre qu'il s'agit de la raie Raman de l'eau (3). D'ailleurs avec notre appareillage en irradiant de l'eau distillée pure nous avons obtenu une bande Raman dans

(3) Les différents auteurs donnent pour l'eau 9230, 9420, 9630 cm⁻¹ nos mesures donnent $\nu = 9284$ cm⁻¹. On voit qu'étant donnée la largeur de la bande observée par nous, la valeur que nous avons trouvée est approximativement la moyenne des fréquences Raman des deux raies les plus intenses de l'eau.

la même région spectrale ; ajoutons encore que ce cliché ne présentait pas de traces de fluorescence.

Avec certains vins nous avons même remarqué un autre maximum pour la longueur d'onde $\lambda = 408 \text{ m}\mu$ correspondant à une des raies Raman de l'alcool (4) ;

4° Les courbes représentatives des fluorescences des distillats sont analogues à celles obtenues pour les vins rouges. Pour le distillat le moins fluorescent l'étendue est de 473 à 380 $\text{m}\mu$ et pour le plus fluorescent de 495 à 370 $\text{m}\mu$. Les intensités de fluorescence oscillent entre 22 et 45 0/0 de l'étalon. On observe sur ces spectres les bandes de l'eau à 418 $\text{m}\mu$ et de l'alcool à 408 $\text{m}\mu$;

5° Nous avons comparé les distillats obtenus, après neutralisation du vin et sans neutralisation préalable. C'est toujours le distillat acide qui est légèrement plus fluorescent que le neutre ;

6° Les fluorescences des distillats sont toujours beaucoup plus faibles que celles des vins correspondants. Nous avons également effectué le spectre de fluorescence d'un mélange hydroalcoolique à 11°. L'intensité de fluorescence de celui-ci est la plus faible. Par conséquent la fluorescence des vins n'est donc qu'en partie (20 0/0 environ) due au mélange hydroalcoolique. Dans le distillat même, passent certaines substances volatiles fluorescentes, retenues, en partie au moins, par la neutralisation. Mais dans les vins il existe des substances fluorescentes fixes qui ne paraissent pas être les tannolides, puisque les vins rosés et blancs à éclat identique se trouvent être plus fluorescents que les vins rouges.

Il semble donc possible que l'on puisse par l'examen de l'intensité du spectre de fluorescence différencier des vins rosés et blancs des rouges décolorés ;

7° Nous n'avons remarqué aucune relation entre le p_H du vin et l'intensité de fluorescence.

(Laboratoire de Physique. Faculté de Pharmacie. Montpellier.)

N° 25. — Systèmes binaires et ternaires séparés en deux couches liquides. Inversion des densités ; par P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUEREZ.

(12.7.1939.)

L'étude de nombreux systèmes hétérogènes binaires ou ternaires séparés en deux couches liquides, nous a amené à examiner les diverses propriétés physiques des deux couches conjuguées dans une zone étendue soit de concentration, soit de température. C'est ainsi qu'en procédant à des mesures systématiques de densités du ternaire eau-alcool éthylique-toluène, étudié à 25°, nous avons pu reconnaître, non loin du point critique, le phénomène de l'inversion des densités des deux couches, se manifestant par un échange de leurs positions respectives. Ce phénomène curieux ne constitue pas

4) Valeur donnée par KOULRAUSCU pour une raie parmi les plus intenses : 2928 cm^{-1} , valeur trouvée par nous : 2932 cm^{-1} .

an fait accidentel, mais au contraire, comme nous le prouverons plus loin, un simple exemple d'un cas relativement fréquent. Il peut, en général, être prévu à priori en tenant compte de la densité des constituants, des coordonnées du point critique et, lorsqu'il s'agit de ternaïres, du coefficient de répartition dans les couches conjuguées du constituant totalement miscible aux deux autres.

Antérieurement à nos recherches, l'observation du phénomène d'inversion de densités des couches conjuguées n'a été, à notre connaissance, signalée accidentellement qu'à deux reprises. L'une, en 1927, par Naoyasu Sata est relative au binaire Nicotine-Eau (1), l'autre découle des déterminations de Barbaudy sur le ternaïre eau-alcool méthylique-benzène, effectuées en 1931 (2).

Nous exposerons tout d'abord les résultats auxquels nous sommes parvenus avec les systèmes binaires hétérogènes ou l'inversion de densité ne peut s'observer qu'assez exceptionnellement. Nous donnerons ensuite les résultats obtenus chez les ternaïres où le même phénomène est beaucoup plus fréquent.

Inversion de densités des couches conjuguées chez les binaires.

Nous avons étudié le phénomène d'inversion des densités chez les deux systèmes binaires hétérogènes *eau-aniline* et *eau-orthotoluidine*. Pour chacun d'eux, nous avons suivi systématiquement les variations de densité des couches conjuguées en fonction de la température, ce qui permet, comme nous le rapportons plus loin, de situer avec exactitude la température à laquelle les densités des deux couches deviennent identiques.

L'observation du phénomène d'inversion du binaire aniline-eau résulte de circonstances fortuites. En effectuant un entraînement d'aniline à la vapeur, nous avons constaté que la couche riche en aniline, plus dense à la température ordinaire, devenait au contraire plus légère que la couche aqueuse à la température d'entraînement. Cette remarque très simple qui a dû, selon toute vraisemblance, être effectuée antérieurement sans que nous ayons pu cependant en trouver mention dans la littérature, nous a conduit à entreprendre une étude systématique du phénomène et par la suite, à le retrouver chez de nombreux autres systèmes binaires ou ternaïres.

1° Système hétérogène eau-aniline (3).

Les mélanges d'eau et d'aniline se séparent, comme on le sait, en deux couches à la température ordinaire, ces deux substances formant un couple partiellement miscible. Leur miscibilité augmente d'ailleurs lorsque la température s'élève pour devenir totale au delà de 168°, point critique supérieur de la courbe de solubilité réciproque.

C'est au cours de l'élévation de température que l'on observe facilement le phénomène d'inversion de densité des deux couches conjuguées. Vers 15°, c'est la couche riche en aniline qui est la plus dense. Lorsque la température, en s'élevant, atteint 80°, on voit cette couche gagner la partie supérieure en faisant place à la couche

aqueuse qui vient, à son tour, occuper le fond du récipient où se fait l'expérience. En opérant dans un vase cylindrique de diamètre suffisant (12 à 15 cm.) lentement échauffé par un bain d'eau extérieur on peut suivre très complètement la marche du phénomène et, en outre, observer les modifications progressives du ménisque de séparation, qui présente, au voisinage de la température d'inversion, de très curieux aspects.

Nous avons déterminé les densités des couches conjuguées dans l'intervalle de température 25-95°. A cet effet les mélanges d'eau et d'aniline étaient longuement agités, en vase clos, au thermostat, puis abandonnés pendant plusieurs heures à température constante afin de permettre une séparation complète des deux couches. La densité de chacune d'elles était alors déterminée avec un pycnomètre préalablement étalonné à l'eau entre 0° et 100°.

L'aniline pure dont il a été fait usage était séchée sur du Sulfate de Sodium anhydre, puis rectifiée à deux reprises. Le produit obtenu, faiblement jaune, possédait une densité de 1,0214 à 20,5°.

Les températures du thermostat sont appréciées à $\pm 0,05^\circ$ au-dessous de 60° et à $\pm 0,10^\circ$ au-dessus. Le thermomètre au 1/20° utilisé était corrigé à 0°, 100° et 32,4° (transition du $\text{SO}_4\text{Na}_2, 10\text{H}_2\text{O}$). Enfin les pesées ont été corrigées de la poussée de l'air.

Le tableau suivant renferme les densités de chaque couche, rapportées à l'eau à 4°.

t°		31.08	42.72	47.70	58.75	59.9	73.90	92.00
Densité	{ aniline	1,014	1,005	—	0,9984	0,9929	0,9821	0,9678
des couches	{ aqueuse	0,9970	0,9935	0,9923	0,9892	0,9875	0,9798	0,9714

On a porté sur le diagramme (*fig. 1*) les courbes représentatives des densités ainsi mesurées. Elles s'intercoupent à 77°, température

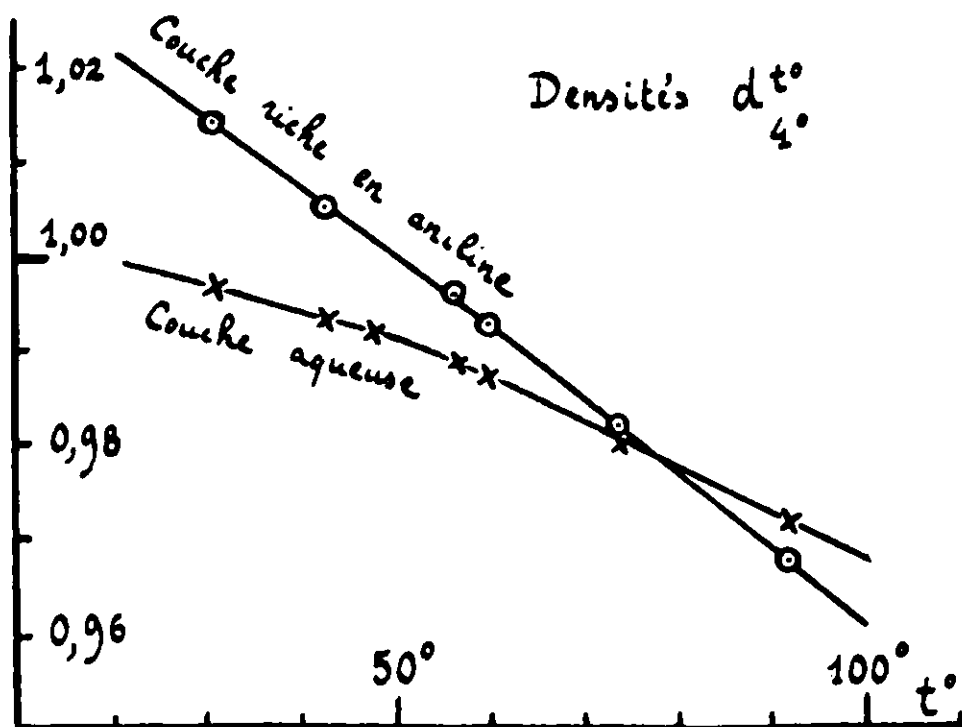


Fig. 1.

du point d'inversion où les densités des deux couches deviennent égales. Au-dessous de cette température, c'est la couche d'aniline qui est la plus dense. Au-dessus, c'est la couche aqueuse. L'inversion des densités apparaît ainsi fort nettement grâce à la représentation graphique.

Au delà de 92°, il serait nécessaire d'enfermer les mélanges hétérogènes dans des tubes scellés, d'où résulterait une grosse difficulté de mesure des densités, en somme très voisines, avec une précision suffisante. Il n'est pas inutile cependant de souligner qu'aux températures supérieures à celle d'inversion, les densités des deux couches conjuguées s'écartent tout d'abord, comme nous l'avons observé, puis cet écart diminue après être passé par un maximum pour s'annuler à la température du point critique (168°) au delà duquel les mélanges, quelle que soit leur concentration, sont tous à phase unique.

L'inversion des couches s'accompagne d'un renversement du ménisque de séparation, très caractéristique dont il sera parlé plus loin, en détail, à propos de l'étude des tensions interfaciales.

2° Système hétérogène eau-o-toluidine.

L'observation du phénomène d'inversion des densités chez le système hétérogène *eau-aniline*, nous a incité à le rechercher chez d'autres systèmes binaires partiellement miscibles. Il nous a semblé indiqué, a priori, d'examiner de préférence les binaires dont les constituants présentent un faible écart de densité. C'était en effet déjà le cas du système *aniline-eau* (aniline, $d = 1,021$; eau, $d = 0,998$). C'est également celui du binaire *nicotine-eau* (nicotine, $d = 1,009$; eau, $d = 0,998$) dont le point d'inversion des densités est voisin de 96° (1). C'est pour cette raison que notre choix s'est porté sur le binaire hétérogène *eau-o-toluidine*, la densité de cette amine étant voisine de l'unité à la température ordinaire.

Pour ces essais nous avons utilisé de l'*o*-toluidine, rectifiée à deux reprises (P. E. = 199° sous 740 mm.). Densité = 1,002 à 18°.

Les mélanges hétérogènes d'eau et d'*o*-toluidine étaient comme précédemment agités pendant deux heures au thermostat dans des vases de forme allongée; puis on laissait leur contenu se séparer en deux couches par un repos de deux ou trois heures, à température constante. On décantait au thermostat. La mesure des densités était effectuée avec une balance de Mohr pourvue d'un flotteur de 10 cm³ que l'on immergeait successivement dans l'une et l'autre couche. Les résultats ainsi obtenus étaient corrigés de la poussée de l'air. Légèrement moins précis, sans doute, que ceux procurés par l'emploi du pycnomètre, ils sont cependant amplement suffisants pour suivre, en fonction de la température, les variations de densités des deux couches conjuguées.

Effectivement l'inversion de densités des couches est manifeste au delà de 25°.

t°	0°0	15°3	21°8	31°10	50°70
Densité de la couche aqueuse..	1,0023	1,0006	0,9999	0,9970	0,9908
t°	0°2	0°60	21°0	31°10	45°5
Densité de la couche aminée...	1,0176	1,0102	1,0019	0,9930	0,9811

Les courbes représentatives correspondantes s'intercoupent à la température de 24,5°. Au-dessous, c'est la couche riche en o-toluidine qui est la plus dense. Au-dessus, c'est la couche aqueuse (fig. 2).

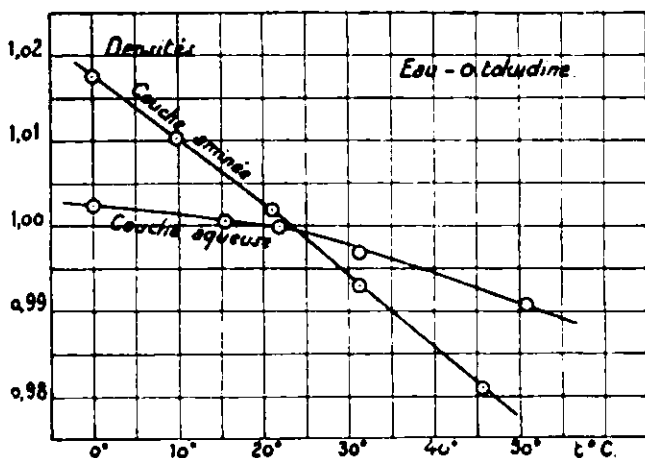


Fig. 2.

Comme dans le cas du binaire aniline-eau, on observe au moment de l'inversion des couches un changement de signe du ménisque de séparation. Celui-ci, quelle que soient en effet les positions respectives des deux couches, tourne toujours, au-dessus comme au-dessous de 24°, sa convexité vers la couche aqueuse.

Conditions d'observations de l'inversion des densités chez les binaires.

Si nous comparons les résultats obtenus dans l'étude des deux systèmes *eau-aniline* et *eau-o-toluidine*, nous constatons que l'écart des densités, à 20°, atteignait pour le premier 23 unités de la troisième décimale, 4 unités seulement pour le second et que l'identité de densités des couches conjuguées n'a été atteinte respectivement qu'à 77° et à 24,5°. Pour le binaire *nicotine-eau*, l'écart des densités à 20° (1,009-0,998) est de 11 unités et l'inversion des couches a été obtenue à 96°. Dans chacun de ces trois cas, l'étude des densités a pu d'ailleurs être poursuivie sur un intervalle important de température, étant donnée la valeur relativement élevée du point critique. Par contre, l'inversion des densités n'a pu être observée ni chez le binaire hétérogène *phénol-eau*, ni chez le complexe *méthanol-cyclohexane*. Pour le premier, l'écart des densités à 20° (1,071-0,998) atteint 73 unités de la troisième décimale. Le point critique est relativement bas (65,3°) et, à 40°, l'écart de densités des couches conjuguées est encore de 34 unités. L'inversion n'a donc pu trouver place dans le court intervalle qui sépare du point critique cette dernière température. Pour le binaire *méthanolcyclohexane*, l'écart à 30° (0,782-0,769) est de 13 unités. L'écart de densités des couches étant encore inférieur et diminuant en outre avec l'élévation de la température, l'observation de l'inversion paraissait probable

à température plus élevée. Elle n'a point été obtenue cependant, le point critique étant atteint trop peu au delà ($P.C. = 45,52^\circ$).

Dans ces deux derniers binaires par conséquent, l'inversion de densité n'a pu être observée, soit parce que l'écart de densités des deux constituants était trop grand, soit parce que le point critique trop bas ne permettait pas une élévation de température suffisante pour atteindre celle d'inversion. Ce sont les deux raisons qui s'opposent en général à l'obtention de l'inversion chez la plupart des binaires.

Si précisément on choisit un couple à faible miscibilité, à point critique élevé et de densités des constituants très voisines, la possibilité d'observation du phénomène devient extrêmement probable. C'est le cas, comme nous l'avons vérifié expérimentalement des couples *eau-métatoluidine* ($d = 0,991$) et *eau-métaxylylidine* ($0,980$). Dans ces deux cas, la couche aqueuse est la moins dense au-dessous de la température ambiante et la plus dense au-dessus. Ici encore, les écarts de densité sont faibles et le point critique fort élevé.

Il est pour la même raison, infiniment probable que l'inversion des densités pourra être observée chez d'autres systèmes binaires partiellement miscibles, tels que *eau-tétrahydronaphtalène*, *eau-orto* ou *paraxylylidine*, *eau-méthylaniline*, etc... dont les masses spécifiques au voisinage de l'ambiant sont très voisines de l'unité.

INVERSION DE DENSITÉS DES COUCHES CONJUGUÉES CHEZ LES TERNAIRES.

Ayant précisé, comme nous venons de le résumer, les conditions requises par les binaires à miscibilité partielle pour l'observation du phénomène d'inversion des densités, nous avons pensé à en fixer d'analogues pour les systèmes ternaires. Ici, cependant, le problème change quelque peu d'aspect puisque, tout d'abord, l'inversion des densités doit maintenant se manifester à température fixe, sous la seule influence d'une variation de concentration et que, d'autre part, intervient un nouveau facteur : le coefficient de répartition du troisième constituant, totalement miscible aux deux autres, dans les deux couches conjuguées.

Le rôle de ce coefficient de répartition vis à vis du phénomène d'inversion est considérable. Ne l'appréciant pas suffisamment aux débuts de nos essais et nous efforçant surtout de réaliser, comme pour les binaires, des couches conjuguées de densités très voisines, nous avons pensé pouvoir observer le phénomène d'inversion chez le ternaire *eau-alcool éthylique-aniline* à 25° . Bien que les densités des deux couches soient effectivement très voisines, l'inversion ne se produit pas, les densités ne devenant identiques qu'au point critique lui-même. La cause de cet insuccès s'explique très aisément comme il nous est apparu par la suite, ainsi que nous le montrerons un peu plus loin.

Par ailleurs, l'étude du système ternaire hétérogène *eau-alcool éthylique-toluène* nous avait amenés à examiner diverses propriétés

physiques des deux couches conjuguées de ce système sur toute l'étendue de la courbe de trouble, à la température de 25°. C'est ainsi qu'en procédant à des mesures de densité, nous avons pu reconnaître, non loin du point critique, le phénomène de l'inversion des densités des deux couches, se manifestant par un échange de leurs positions respectives. Lorsque la composition globale du système hétérogène se rapproche, en effet, peu à peu de celle du point critique, on constate une diminution simultanée de la densité des deux couches, la couche hydrocarburée étant tout d'abord la plus légère et la couche aqueuse la plus lourde. Mais, par suite de l'inégalité de répartition de l'alcool entre elles, la couche aqueuse plus favorisée, s'allège bien plus rapidement que la couche riche en toluène. De sorte que la densité de la première finit par devenir égale, puis inférieure à celle de la seconde. C'est alors que l'on observe l'inversion des positions relatives des deux couches. Le phénomène est très facile à percevoir, mais il l'est encore bien davantage par l'addition au mélange d'une trace de Rose bengale qui colore uniquement la couche aqueuse. Bien entendu, lorsque l'on se rapproche davantage du point critique, les deux densités, après avoir accusé un maximum d'écart, se rapprochent à nouveau pour devenir égales en ce point, au moment précis où les deux couches se fondent en une seule pour ne former qu'une phase unique.

Comme dans le cas des binaires précédemment étudiés, on observe, au moment de l'échange des positions respectives des deux couches, une inversion de signe du ménisque de séparation. Ici, en particulier, ce dernier tourne toujours sa convexité vers la couche aqueuse.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, ce phénomène d'inversion des densités n'avait été antérieurement signalé, à notre connaissance, chez les ternaires hétérogènes que pour le système *eau-alcool méthylique-benzène* étudié par Barbaudy (2). Après l'avoir retrouvé chez le système *eau-alcool-toluène*, nous l'avons systématiquement recherché dans d'autres ternaires et sommes parvenus à le mettre en évidence pour quatorze d'entre eux.

Nous donnerons quelques détails et valeurs numériques relatifs aux principaux d'entre eux.

1° — *Système eau-alcool éthylique-toluène.*

Le tracé de la courbe de trouble de ce ternaire à 25°, et l'étude détaillée des densités, indices de réfraction, viscosités et tensions superficielles dans toute l'étendue de la zone homogène ont déjà été l'objet d'un mémoire d'ensemble (4). Nous n'indiquerons ici que les particularités ayant trait à l'inversion des deux couches.

Le toluène utilisé, préparé spécialement à partir de l'acide *p*-toluène-sulfonique, présentait une densité $D_4^{25} = 0,8622$, l'alcool, une densité $D_4^{25} = 0,7853$.

Les mélanges hétérogènes (environ 100 cm³) étaient composés par pesée des constituants dans un entonnoir à robinet bouché à l'éméri

que l'on immergeait ensuite dans le thermostat à 25°. On agitait à plusieurs reprises et on laissait les deux couches se séparer pendant plusieurs heures.

Une partie de la couche supérieure était alors prélevée avec une pipette chauffée au préalable au-dessus de 25° et versée dans un flacon à densité de 20 cm³ en vue de la détermination précise du poids spécifique à 25°. Pour la couche inférieure, on retirait l'entonnoir à robinet de thermostat sans agiter son contenu et laissait s'écouler une partie de cette couche dans un second flacon à densité, après avoir mis de côté les premiers cm³. Les mêmes liquides étaient ensuite utilisés pour la mesure des indices.

La température du thermostat utilisé pour ces équilibres et ces mesures était fixée à $\pm 0^{\circ}02$.

La détermination des densités ayant été faite au préalable dans toute l'étendue de la zone homogène et plus particulièrement au voisinage de la courbe de démixtion, de la mesure des poids spécifiques des deux couches conjuguées on déduisait immédiatement leur composition.

Le tableau suivant renferme les densités des couches conjuguées de sept complexes, à 25°.

Compositions et densités des couches conjuguées.

N°	Complexe		Couche supérieure			Couche inférieure		
	Eau g. 0/0	Toluène g. 0/0	Eau g. 0/0	Toluène g. 0/0	D ₂₅	Eau g. 0/0	Toluène g. 0/0	D ₂₅
1	47,09	39,39	—	99,0	0,8611	77,9	0,1	0,9634
2	37,15	40,61	0,1	96,5	0,8590	63,6	0,9	0,8389
3	30,75	37,50	0,3	95,6	0,8575	49,1	2,9	0,9092
4	21,90	36,44	1,0	87,5	0,8542	32,3	11,1	0,8734
5	13,25	50,29	1,9	83,0	0,8525	23,6	20,0	0,8594
6	11,20	51,27	2,0	81,2	0,8507	17,8	28,7	0,8524
7	8,67	54,73	12,5	41,5	0,8475	4,5	70,0	0,8485

Nota. — Dans chaque cas, la teneur en alcool : g. alcool 0/0 = 100 — (eau + toluène).

Le lieu des milieux des 7 droites de conjugaison coupe l'isotherme de trouble en un point qui fixe, pour la température de 25°, la composition critique suivante :

g. 0/0	Toluène...	57,0
—	Alcool.....	35,3
—	Eau.....	7,7

C'est pour le complexe 7, dont la composition est la plus voisine de ce point critique, que l'inversion des couches se manifeste. C'est en effet la couche supérieure qui est alors la plus riche en eau, tandis que pour les complexes précédents, c'était la couche inférieure.

Dans le cas présent du ternaire eau-alcool-toluène, le point d'inversion des couches est trop voisin du point critique pour que l'on puisse effectuer commodément plusieurs couples de mesures précises de densité des couches conjuguées entre ces deux points. Aussi n'avons-nous pu étudier qu'un seul complexe dans ces conditions, le N° 7. Mais nous avons pu, en revanche, dans l'étude du ternaire

eau-alcool-m-xylène, où ces points sont sensiblement plus écartés, en réaliser un nombre suffisant pour tracer une courbe complète.

2° — *Système eau-alcool éthylique-m-Xylène.*

Ce ternaire présente le phénomène d'inversion avec une grande netteté. Les déterminations de poids spécifiques des couches conjuguées à 25° ont été faites exactement comme pour le ternaire précédent. Densité du *m-Xylène* $D_4^{25} = 0,8593$; P. E. = 138,1° sous 739 mm. Densité Alcool $D_4^{25} = 0,7853$.

Nous donnons dans les deux tableaux suivants, d'une part la courbe de trouble de ce système et d'autre part la composition et la densité des couches conjuguées.

Compositions et densités des couches conjuguées

N°	Complexe		Couche supérieure			Couche inférieure			t
	Eau g. 0/0	m. xylène g. 0/0	Eau g. 0/0	m. xylène g. 0/0	D_4^{25}	Eau g. 0/0	m. xylène g. 0/0	D_4^{25}	
1	33,02	36,89	0,2	97,5	0,8589	52,0	1,0	0,9172	43,4
2	25,35	29,65	0,3	92,7	0,8563	34,3	6,6	0,8767	51,0
3	13,24	50,07	0,7	90,2	0,8522	24,6	13,3	0,8582	54,0
4	0,93	52,42	17,0	23,5	0,8463	1,2	86,7	0,8502	55,7
5	9,10	52,00	14,5	28,2	0,8431	1,5	82,7	0,8492	56,3
6	7,90	53,16	12,5	33,0	0,8413	2,0	79,4	0,8475	57,0
7	7,52	52,97	12,1	34,0	0,8412	2,4	77,0	0,8466	57,2

Nota. — Dans chaque cas, la teneur en alcool : g. 0/0 alcool = 100 — (eau + Xylène).

Courbe de trouble à 25° du système Eau - Alcool éthylique - m-Xylène

N°	0/0 Alcool	0/0 Eau	0/0 m.Xylène	N°	0/0 Alcool	0/0 Eau	0/0 m.Xylène
1	39,48	60,23	0,29	12	54,90	13,30	31,80
2	48,80	49,75	1,45	13*	53,47	12,43	34,10
3	55,36	40,75	3,89	14*	49,95	10,60	39,45
4	58,76	35,10	6,14	15*	45,69	8,88	45,43
5	61,44	27,70	10,86	16*	44,79	8,72	46,49
6	62,16	25,00	12,79	17*	39,32	7,05	53,63
7	61,75	21,36	16,89	18*	34,63	5,65	59,72
8	61,58	22,40	16,02	19*	30,09	4,60	65,31
9	60,14	18,72	21,14	20*	24,62	2,96	72,42
10	59,15	16,98	23,87	21	18,43	2,05	79,52
11	56,80	14,63	28,57	22	8,98	0,63	90,39

* Les mélanges marqués d'une astérisque montrent l'opalescence critique.

Le point critique C présente à 25° les concentrations suivantes :

g. 0/0	m.Xylène..	57,6
—	Alcool.....	36,2
—	Eau.....	6,2

Il est défini par l'intersection de la courbe de démixtion avec le lieu des milieux des lignes de conjugaison.

L'isotherme de trouble, à 25°, est représenté sur la fig. 3 ainsi que les 7 droites de conjugaison ci-dessus.

Pour les complexes 1, 2, 3, c'est la couche aqueuse qui est la plus dense. L'inversion s'est déjà produite pour le complexe N° 4. Pour celui-ci, comme pour les N° 5, 6 et 7, c'est alors la couche aqueuse qui est la plus légère.

Afin de mettre clairement en évidence l'inversion des densités par une représentation graphique, menons sur l'isotherme de trouble

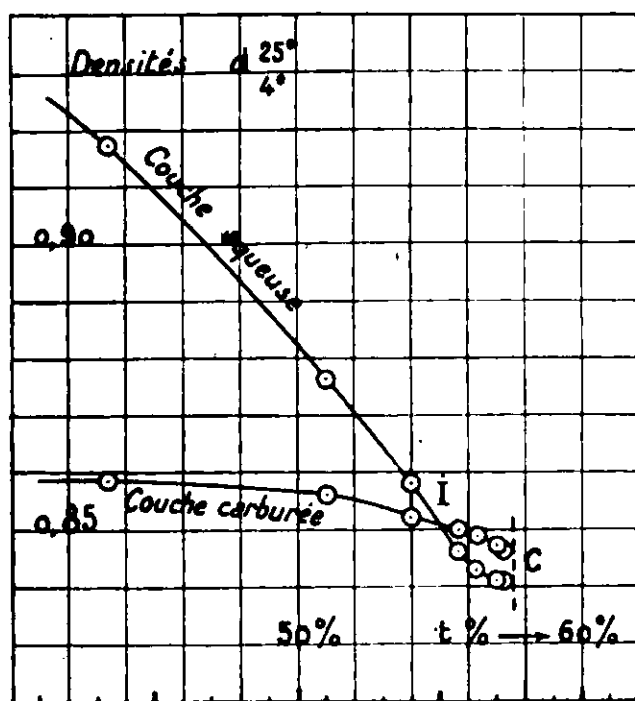
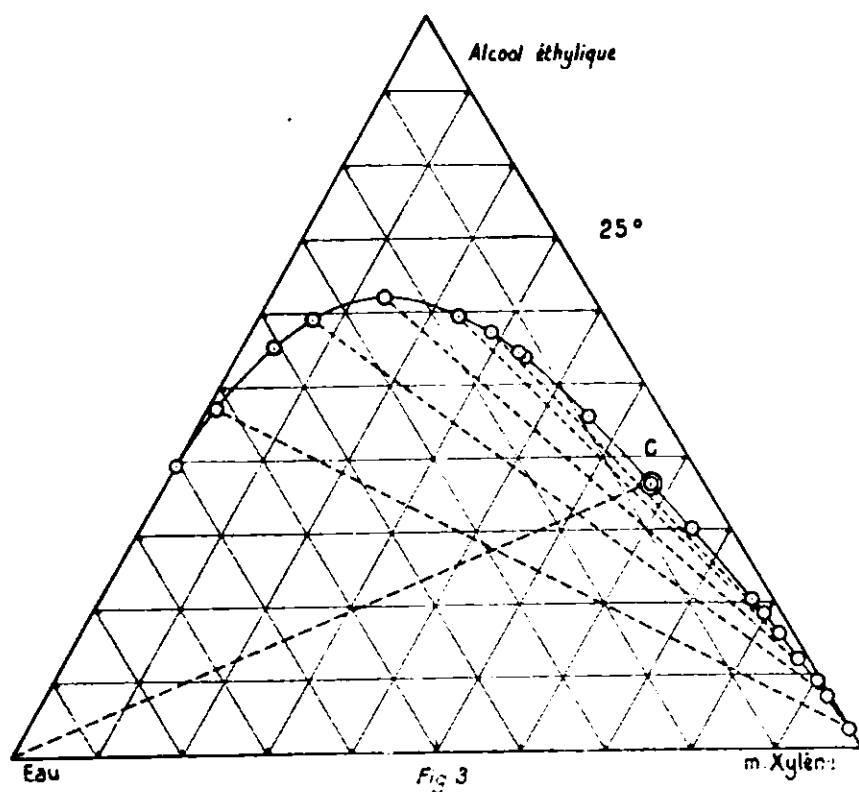


Fig. 4.

(fig. 3) une droite joignant le sommet « Eau » du triangle de référence au point critique C. Portons ensuite en abscisses (fig. 4) les 0/0 de *m*-Xylène *t* relevés à l'intersection de cette droite et des sept droites de conjugaison et en ordonnées les poids spécifiques des deux couches. En joignant les points obtenus, on trace deux courbes de densités qui s'intercoupent précisément au point d'inversion *i*, s'écartent au-delà pour une teneur plus forte en xylène puis se rapprochent et se raccordent au point critique, en y admettant une commune tangente verticale.

On remarquera sur ce graphique que la densité de la couche hydrocarburée ne diminue que d'une faible quantité lorsqu'on se rapproche du point critique, tandis que le poids spécifique de la couche aqueuse subit une diminution considérable. Ces diminutions très inégales sont dues à l'alcool qui passe pour la plus grande partie dans la couche aqueuse et provoque un tel abaissement de sa densité que cette dernière, bientôt, devient plus faible que celle de la couche hydrocarburée.

*Généralité du phénomène d'inversion des densités
chez les ternaires.*

Les inversions de densité que nous venons d'observer chez deux ternaires ne constituent pas deux faits isolés, mais, au contraire, deux exemples parmi bien d'autres d'un cas très fréquent et obéissant à des conditions précises de possibilité que nous définirons plus loin. Nous appuyant en effet sur ces conditions, nous sommes parvenus à retrouver le phénomène d'inversion chez quinze ternaires qui n'épuisent d'ailleurs certainement pas la question.

Eau-Alcool méthylique-Benzène.....	(25°)
— — Toluène.....	—
— — <i>m</i> .Xylène.....	—
— — Butyl-Toluène...	—
— éthylique-Benzène.....	(au-dessous de 19° seulement)
— — Toluène.....	(25°)
— — <i>m</i> .Xylène.....	—
— — butyl-toluène....	—
— Isopropylique-Butyl-Toluène.	—
— — Aniline.....	—
— éthylique-o-toluidine.....	—
— isopropylique-o-toluidine....	—
— méthylique-m-toluidine.....	—
— — <i>m</i> -Xylidine.....	—
Eau-Acétone-Aniline.....	—

Nous avons déjà mentionné que l'inversion des densités avait été observée par Barbaudy sur le système eau-alcool méthylique-Benzène à la température de 25°, alors qu'à la même température le même auteur ne l'avait pas signalée au cours de son étude du ternaire eau-alcool éthylique-Benzène (5). Examinant ce dernier, nous avons constitué un mélange (51,57 0/0 benzène; 11,02 0/0 eau; 37,41 0/0 alcool) dont le point figuratif pouvait presque se confondre avec le point critique indiqué par Barbaudy et situé néanmoins à l'intérieur de la zone hétérogène. Ce complexe, placé au thermostat à 25°, se sépare en effet en deux couches et c'est la couche riche en eau (colorée en Rose bengale) qui est la plus dense conformément

aux résultats de Barbaudy. Mais quand on retirait le mélange du thermostat, sa température s'équilibrant peu à peu avec celle du laboratoire (17°), on pouvait observer l'inversion des couches. Ce ternaire *eau-alcool éthylique-Benzène* présente donc lui aussi le phénomène d'inversion des densités, mais au-dessous de 19° seulement et dans une zone très restreinte.

En étendant de semblables recherches à d'autres ternaires appartenant à la famille générale :

Eau-Alcool ($C^{\bullet}H^{2n+1}.OH$)-Hydrocarbure aromatique nous avons reconnu quelques règles fixant les conditions de possibilité et d'étendue du phénomène d'inversion.

C'est ainsi que si nous groupons les résultats de nos recherches en montant d'une part dans la série des alcools saturés à chaîne normale, d'autre part dans la série des carbures cycliques, on obtiendra le tableau d'ensemble suivant.

Nous y mentionnons brièvement l'étendue de la zone d'inversion comprise entre le point d'inversion et le point critique, par des qualificatifs *faible, large*, etc. qui ne prétendent bien entendu qu'à exprimer des valeurs de comparaison.

(1)	Bau-Alcool méthylique-Benzène	Inversion petite
(2)	— — Toluène.....	— plus importante
(3)	— — m-Xylène.....	— plus étendue
(4)	— — Butyl-Toluène ..	— très étendue
(5)	— éthylique-Benzène.....	— pour $t < 19^{\circ}$ très faible
(6)	— — Toluène.....	— faible
(7)	— — m-Xylène.....	— plus importante
(8)	— — Butyl-Toluène....	— étendue
(9)	— isopropylique-Benzène.....	} Pas d'inversion à t° ordinaire
(10)	— — Toluène.....	
(11)	— — m-Xylène.....	
(12)	— — Butyl-Toluène	Inversion faible

Les alcools butyliques n'étant déjà plus totalement miscibles à l'eau, nos recherches se limitent forcément aux trois alcools mentionnés. Nous ne pouvons également pas utiliser d'hydrocarbures supérieurs, solides à la température ordinaire.

Nous voyons cependant que si, pour un même alcool nous changeons l'hydrocarbure en montant dans la série des carbures cycliques le domaine d'inversion est de plus en plus étendu.

Cette règle se trouve parfaitement vérifiée par nos essais effectués avec l'alcool éthylique. Pour le ternaire (5) le domaine d'inversion est nul à 25° et ne se manifeste qu'à température plus basse. Le ternaire (6) que nous avons étudié précédemment montre l'inversion à 25° très près du point critique alors que cette inversion s'observe dans un intervalle de concentrations beaucoup plus large chez le ternaire (7). Enfin chez le ternaire (8), la zone d'inversion devient pins étendue encore.

Par contre, si pour un même hydrocarbure cyclique, nous changeons d'alcool en montant dans la série des alcools saturés à chaîne normale, le domaine d'inversion est de plus en plus restreint.

Le rapprochement des domaines d'inversion des systèmes (1) (5) et (9) est explicite à cet égard.

Il convient de remarquer que les systèmes binaires qui montrent

le phénomène d'inversion des densités sont caractérisés par le fait que les poids spécifiques des constituants sont très voisins. L'examen des quinze systèmes énumérés ci-dessus montre que cette condition n'est pas nécessaire pour les ternaires. Il reste entendu qu'elle augmente les chances d'inversion, sans être pour cela déterminante.

De même pour un ternaire déterminé, ne montrant pas l'inversion, une variation de température peut la provoquer et, en outre, modifier l'étendue de sa zone d'observation. Nous en avons deux exemples typiques avec le ternaire eau-alcool-Benzène (5) où l'inversion ne se manifeste qu'au-dessous de 19° et le ternaire eau-alcool méthylique-Benzène où l'inversion disparaît au-dessus de 65°.

Mais c'est surtout le coefficient de partage de l'alcool entre les deux couches conjuguées qui joue un rôle capital. Ce coefficient est égal au rapport des concentrations de l'alcool dans la couche aqueuse et dans la couche hydrocarburée. Son étude dans les systèmes mentionnés plus haut, montre que l'alcool passe pour la plus grande partie dans la couche aqueuse plus dense et produit ainsi une notable diminution de poids spécifique de cette couche alors que la densité de la couche hydrocarburée ne varie que très peu. Un exemple en est donné par la fig. 4.

La zone où l'inversion des densités est observable étant de plus en plus limitée quand on remplace l'alcool méthylique par l'éthylique ou l'isopropylique, on peut en conclure que la solubilité de ces alcools dans l'eau en présence d'un tiers solvant, va en diminuant quand leur poids moléculaire augmente, ce qui confirme un certain nombre d'observations antérieures. Ce rétrécissement de la zone d'inversion s'accorde également avec le fait que le point critique se déplace régulièrement sur la courbe de trouble quand on passe d'un alcool à l'alcool supérieur, en approchant toujours du sommet hydrocarbure.

Cette conception du rôle des différences de solubilité des divers alcools dans l'eau nous a permis de découvrir l'inversion chez d'autres ternaires où le troisième constituant n'est plus un hydrocarbure. Nous avons signalé que le système eau-alcool éthylique-aniline, à 25°, n'avait pas montré le phénomène d'inversion. Cette fois c'est la couche aqueuse qui est la plus légère. En lui appliquant un raisonnement semblable basé sur le fait qu'un alcool supérieur de l'alcool éthylique, moins soluble dans l'eau, diminuera plus rapidement la densité de la couche aminée, on peut prévoir que l'inversion a des chances de se produire en substituant à l'alcool éthylique cet alcool supérieur. Nous avons tenté l'essai avec l'alcool isopropylique et il a effectivement confirmé notre prévision. Avec l'aniline ($d = 1,021$) on obtient en effet, à 25°, les résultats suivants :

(13)	Eau-Alcool méthylique-Aniline.....	Pas d'inversion
(14)	— éthylique-Aniline.....	—
(15)	— isopropylique-Aniline.....	Inversion faible

En remplaçant l'aniline par l'*o*-toluidine de densité légèrement inférieure ($d = 1,002$) on a :

(16)	Eau-Alcool méthylique- <i>o</i> -toluidine.....	Pas d'inversion
(17)	— éthylique- <i>o</i> -toluidine.....	Inversion faible
(18)	— isopropylique- <i>o</i> -toluidine...	— plus étendue

Pour la *m*-toluidine, plus légère que l'eau à la température ordinaire ($d=0,991$), on peut prévoir que contrairement à ce qui se passait dans les deux exemples ci-dessus, c'est l'alcool le plus soluble dans l'eau, donc à bas poids moléculaire, qui doit être le plus favorable à l'inversion des densités. C'est ce que nous avons effectivement mis en évidence pour les systèmes :

(19)	Eau-Alcool méthylique- <i>m</i> -toluidine.....	Inversion
(20)	— éthylique- <i>m</i> -toluidine.....	Pas d'inversion
(21)	— isopropylique- <i>m</i> -toluidine ..	—

Il en est de même pour les systèmes où la *m*-Xylidine ($d=0,980$) figure comme troisième constituant, la couche aminée étant également à la température ordinaire plus légère que la couche aqueuse.

(22)	Eau-Alcool méthylique- <i>m</i> -Xylidine	Inversion
(23)	— éthylique- <i>m</i> -Xylidine	Pas d'inversion
(24)	— isopropylique- <i>m</i> -Xylidine ...	—

Ces trois derniers exemples mettent assez bien en évidence l'influence de la densité, à température fixe, sur l'inversion dans un même groupe de ternaies.

Enfin nous avons pu constater que le système eau-acétone-aniline présente aussi un cas d'inversion de densités des couches conjuguées.

On peut se rendre compte par ces nombreux exemples que le phénomène d'inversion des densités des couches conjuguées chez les ternaies n'est rien moins qu'exceptionnel et l'on doit prévoir qu'il pourra être observé ultérieurement chez bien d'autres systèmes. Par ailleurs, sans prétendre avoir épuisé la question, il nous apparaît que la manifestation de ce phénomène est liée à des conditions précises dépendant à la fois de plusieurs facteurs parmi lesquels les densités des constituants et les variations de la température jouent un rôle plus effacé que chez les binaires, mais où, en revanche, dominent : le coefficient de répartition dans les couches conjuguées du constituant totalement miscible dans les deux autres, la forme et l'étendue de la zone hétérogène, enfin la position du point critique sur la courbe de démixtion. Malgré la complexité d'influences de ces facteurs variés, certaines règles simples se sont dégagées des cas que nous avons examinés. Elles permettent de prévoir ou non la possibilité et même la probabilité d'inversion des densités chez un ternaie appartenant à un groupe qui comprenne un ou deux ternaies préalablement étudiés à ce point de vue.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) NAOYASU SATA, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 1927. 2, 139.
- (2) BARBAUDY, *Ann. Off. Combust. liq.*, 1931, 6, 229.
- (3) MONDAIN MONVAL et SCHLEGEL, *C. R.*, 1933, 197, 1692.
- (4) QUIQUEREZ, *Thèses*, Paris 1938 (Brinkmann édit. Mulhouse).
- (5) BARBAUDY, *Thèses*, Paris, 1925 (Hermann édit. Paris).

Laboratoire de Chimie-Physique
de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

**N° 26. — Essai sur la préparation des époxydes-1.3 ;
par R. LESPIEAU.**

(11.7.1939.)

L'époxyde 1-3 le plus simple, c'est-à-dire l'oxyde de triméthylène, a été obtenu en attaquant à chaud par la potasse à 92 0/0 l'éther à la fois acétique et chlorhydrique du glycol triméthylénique. Le présent travail a eu pour but de voir si ce procédé réussirait également quand on partirait d'un glycol primaire secondaire, ou même bisecondaire ; la réponse a été positive pour le premier cas, mais pratiquement négative pour le second.

Oxyde de triméthylène.

Il a paru nécessaire d'étudier d'abord la préparation de cet oxyde. Reboul (*Ann. Chim.* (5), 1878, 14, 495), a cru l'avoir eu en attaquant la monochlorhydrine du glycol triméthylénique par la potasse sèche, mais les indications, qu'il a fournies sur ce corps, diffèrent notablement de celles qu'on donne aujourd'hui. Ipatew (*J. Russe*, 1908, 40, 72), a obtenu un produit plus pur, mais ce sont G. Derick et D. W. Bissel (*Amer. J.*, 1916, 38, 2481), qui ont isolé le corps à l'état de pureté. Ils partent de l'éther à la fois chlorhydrique et acétique du glycol triméthylénique et l'attaquent par la potasse à 92 0/0, entre 110 et 120° ; on termine à 130°. L'oxyde distillant contient un peu d'alcool allylique dont on se débarrasse par addition de brome. On distille à nouveau ; le rendement est de 22,5 0/0 du théorique. Voici quelques données sur les corps que j'ai mis en œuvre en reprenant ce travail.

Chlorhydrine $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$. On envoie pendant trois heures un courant de gaz chlorhydrique dans du triméthylèneglycol à 100°, et on distille ; le résidu est traité à nouveau. Eb. : 63-64° sous 16 mm. A 20°, $d = 1,1262$; $n_D = 1,448$; d'où R. M. 22,44, ce qui est le nombre théorique.

Chloroacétine $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$. — Demole (*Lieb. Ann.*, 1874, 173, 125) a montré que l'oxyde d'éthylène s'obtenait avec un meilleur rendement si on remplaçait dans sa préparation la monochlorhydrine du glycol par l'acétine de celle-ci, c'est pourquoi on passe ici aussi par l'acétine. Elle s'obtient par action du chlorure d'acétyle sur la chlorhydrine décrite ci-dessus. Eb. : 62-63° sous 10 mm. A 21°, $d = 1,1105$; $n_D = 1,431$ d'où R. M. 31,81, nombre théorique.

Oxyde de triméthylène. — On fait tomber goutte à goutte 75 g. du corps précédent dans un ballon contenant 150 g. de potasse Merck et 10 g. d'eau, cette potasse étant préalablement portée à 120° et le ballon maintenu dans un bain de paraffine à 130°. On agite souvent et termine à 150°. Il distille un mélange contenant de l'oxyde, de l'eau et des produits bouillant beaucoup plus haut. On sépare la portion passant avant 70°, ajoute du chlorure de calcium, et redistille. J'ai trouvé avec une bonne colonne Dufton

à hélice de cuivre: Eb.: $48^{\circ},2$ sous 761 mm. A 18° , $d=0,9038$; $n_D=1,392$; d'où R. M., 15,53; Derick et Bisser ont donné: Eb.: $47^{\circ},8$, sous 760 mm. et à 25° , $d=0,8930$; $n_D=1,3897$; d'où R. M., 15,39. La théorie veut 15,49.

Ce corps précipite lentement les solutions aqueuses de FeCl_3 .

Epoxyde-1.3 primaire secondaire.

Aldéhyde $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CHO}$. — Il ne semble guère possible d'obtenir ce corps à l'état pur, car il se polymérise de lui-même rapidement; ceux qui l'ont utilisé se sont contentés d'à peu près; Grimaux a employé un produit passant entre 40 et 50° sous 10 mm.; M^{me} Ramart et Fourneau un corps distillant vers 50° sous 60 mm; (*Bull. Soc. Chim.* (4), 1919, 25, 366). On a ces produits en saturant l'acroléine à 0° par un courant de gaz chlorhydrique, d'une durée de 1 h. 1/4 pour 100 g. d'aldéhyde.

L'augmentation de poids correspond bien alors à l'addition d'une molécule ClH . Ayant chassé le gaz dissous par le vide, on a distillé sous 10 mm. en utilisant une colonne Dufton mais en chauffant avec une flamme de bec Bunsen très petite. Dans ces conditions la distillation s'arrête d'elle-même après quelque temps. On la reprend alors sous la pression ordinaire en accentuant le chauffage, et recueillant encore ce qui passe avant 170° Grimaux et Adam (*Bull. Soc. Chim.* (2), 1881, 36, 23), nous ont appris que ce deuxième liquide redistillé passe de 125 à 130° sous 760° , températures qui leur ont paru correspondre au point d'ébullition de l'aldéhyde β -chloropropionique. Pour ma part, j'ai trouvé 115° et je crois ce chiffre plus probable; en effet entre l'aldéhyde ordinaire et son dérivé α -chloré il y a 64° de différence pour les points d'ébullition, or l'aldéhyde propionique bout à 49° . J'ai utilisé le liquide qui a passé sous vide et celui qui a distillé avant 170° sous 760° . Il leur arrive souvent de s'échauffer spontanément, par suite d'une polymérisation. Grimaux a montré qu'il se fait un trimère cristallisé, qui distille sans altération de 170 à 175° sous 11 à 15 mm., mais qui chauffé sous la pression ordinaire se dépolymérise.

Alcool $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{C}_2\text{H}_5$. — On l'a par action du chlorhydrate d'acroléine sur le magnésien du bromure d'éthyle. M^{me} Ramart et M. Fourneau ont indiqué; Eb.: 83° sous 20 mm. Pour ma part, j'ai trouvé $77-77,5$ sous cette pression, et à 25° : $d=1,0327$; $n_D=1,448$; d'où R. M. 31,78, théorie 31,68. J'ai vérifié que cet alcool, agité pendant plusieurs heures avec une solution de potasse à 40 0/0, ne subit aucune altération, contrairement à ce qui se passe pour les alcools chlorés en α .

Acétine de l'alcool précédent. — On traite 75 g. de l'alcool par 70 g. de chlorure d'acétyle, puis distille. On arrive à l'acétine. Eb.: 81° sous 13 mm.; à 24° , $d=1,03896$; $n_D=1,431$; d'où R. M. 41,23, théorie 41,05.

Epoxyde $\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{C}_2\text{H}_5$. — Dans un ballon on place 130 g. de  potasse et 10 g. d'eau, on porte la potasse à 140° et plonge le ballon

dans un bain de paraffine à 150°, puis on introduit lentement 75 g. de l'acétine précédente. On termine à 170°.

Le distillat est séché au chlorure de calcium, puis fractionné. L'oxyde bout à 88°,5-89°, sous 748 mm. A 20°, $d = 0,8481$; $n_D = 1,4072$; R. M. 24,97, théorie 24,73.

Analyse C 60,10 H 11,38 Théorie 60,77 et 11,63.

L'analyse ne permettrait pas de déceler la présence d'un isomère (alcool non saturé), mais pas plus que pour l'oxyde de triméthylène le spectre Raman n'indique la présence d'une double liaison.

Cet époxyde précipite lentement les solutions aqueuses de FeCl_3 .

Essai d'obtention d'un époxyde 1.3 bissecondaire.

On a repris la recherche précédente en remplaçant l'acroléine par l'aldéhyde crotonique, mais on s'est heurté au fait que le produit de fixation d'acide chlorhydrique se polymérise ici encore bien plus rapidement et se décompose quand on veut le dépolymériser par la chaleur.

Aldéhyde β -chlorobutyrique. Trimère. — Kekulé (*Lieb. Ann.*, 1872, 162, 100) ayant saturé l'aldéhyde crotonique de gaz chlorhydrique a obtenu des cristaux fondant à 95°, qu'il a pris pour la forme monomère de l'aldéhyde β -chlorobutyrique. En réalité il s'agit d'un trimère. Si on désire l'avoir on fait la saturation à 0°, l'augmentation de poids peut aller jusqu'à 10 0/0 de trop. On coule dans une capsule de porcelaine et au bout de dix minutes on commence à voir apparaître des cristaux. Mais ils sont loin d'envahir toute la masse; même au bout de plusieurs jours on n'a qu'une bouillie; on ne peut d'ailleurs la filtrer au Buchner, parce qu'elle perce rapidement les filtres de papier. On la dissout totalement dans de l'éther, puis on agite la solution avec le quart de son volume d'eau dans laquelle on introduit peu à peu du carbonate de potassium. Quand cela devient inutile on décante l'éther et son contenu. Par évaporation spontanée il se dépose des croûtes cristallines qu'on décante après 24 heures. On les comprimera dans du papier à filtrer. Sur le liquide séparé on envoie un jet d'air comprimé et quelques heures plus tard on essore au Buchner les cristaux déposés à nouveau, mais cette fois sous forme pâteuse. Le liquide essoré forme plus des deux tiers du produit initial, il ne cristallise plus de lui-même. Il est évident que les cristaux sont formés par un polymère. On les purifie en les dissolvant dans de l'hexane bouillant et laissant refroidir, mais il en reste beaucoup en solution; on les a très beaux par évaporation lente d'une solution acétique. Une cryoscopie acétique a donné un abaissement de 0°,44 pour une dissolution de 1,4125 g. dans 39 g. d'acide, ce qui indique P. M. 319,5, c'est-à-dire sensiblement trois fois 106,5, P. M. de la forme monomère. De plus ces cristaux distillent à 192°, sous 14 mm. nombre inadmissible pour la forme monomère. J'ajoute qu'ils ne colorent pas le Schiff, et que leur solution étherée semble ne pas agir sur le bromure d'éthylmagnésium (au bout de 24 h. on les retrouve par addition d'eau).

Si on veut avoir, si on la forme monomère, du moins un liquide qui en contienne une quantité importante, on sature l'aldéhyde

dans un ballon possédant un tube soudé au col, ballon qui servira pour distiller dès l'absorption totale de l'acide. On distille sous 10 mm. et on recueille le liquide qui passe de 28 à 90°; on lui ajoute son volume d'éther puis du carbonate de potassium sec, afin de neutraliser au mieux et de dessécher. Le chauffage du ballon est fait avec la flamme d'un Bunsen promené à la main. On recueille ensuite ce qui passe de 90 à 120°, puis on cesse de chauffer pendant une dizaine de minutes.

Pendant ce temps on fait tomber goutte à goutte dans une solution de bromure d'éthyl-magnésien le produit qui a distillé avant 90° étendu d'éther, comme il a été dit. La réaction est assez vive, cette opération étant mise en train on reprend la distillation. Elle recommence vers 30° et fournit une quantité non négligeable passant avant 90°, qu'on traitera comme la précédente. Il en est de même de ce qui, des produits 90-120, passera avant 90° à la redistillation; pour 130 g. d'aldéhyde crotonique on a environ 90 g. passant avant 90°. On verse le résidu abondant qui passe au-dessus de 120° dans une capsule de porcelaine, il y cristallise partiellement. On essore les cristaux au bout de deux jours, et on soumet à la distillation les liquides essorés. Ils redonnent souvent encore un peu de produit 28-90°.

Si on a utilisé les portions 28-90° sous 10 mm. c'est parce qu'on a supposé qu'elles étaient riches en aldéhyde butyrique β -chlorée, ce qu'a en effet confirmé le résultat de la réaction sur le magnésien, mais il est évident qu'il eût été préférable d'isoler cette aldéhyde. Je n'ai pu y arriver. Si on redistille, toujours sous 10 mm., avec une petite flamme et une colonne Dufton le produit 28-90° on le voit passer en partie jusqu'à 43°, mais il reste dans le ballon une masse noire qui refuse de passer lorsqu'on chauffe modérément; versée sur un verre de montre elle ne tarde pas à cristalliser en partie. Le distillat ayant passé jusqu'à 43° est redistillé, cette fois il passe jusqu'à 40° et il reste dans le ballon environ la moitié du produit, toujours sous la forme d'un liquide noir cristallisable en partie. Sa présence cette fois ne peut s'expliquer que par une polymérisation de la forme monomère sous l'action de la chaleur. On a séparé la portion 38-40° sous 10 mm, elle pique vivement les yeux et le nez, elle colore immédiatement le Schiff. On lui a trouvé à 22° $d = 1,083$; $n_D = 1,444$. Pour $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{CHO}$ cela donnerait R. M. 26,12 alors que la théorie ne veut que 25,55. L'accord est insuffisant.

Alcool $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{C}_2\text{H}_5$. — On l'obtient par action du liquide 28-90° sous 10 mm. sur le magnésien du bromure d'éthyle. On lui a trouvé : Eb. : 75° sous 15 mm. et à 17°, $d = 1,0142$; $n_D = 1,450$; d'où R. M. 36,17 théorie 36,3. Analyse Cl 26,10, théorie 26,10.

Acétine de l'alcool précédent. — On l'a en utilisant le chlorure d'acétyle : Eb. : 83-84° sous 11 mm. A 24°, $d = 1,0151$; $n_D = 1,435$; d'où R. M. 45,88, théorie 45,66.

Essai pour époxyde. — On l'a conduit comme les précédents. On a opéré avec de la potasse portée à 150-170° et dans d'autres cas à 160-180°.

Mais le liquide recueilli, après séchage grossier au carbonate de potasse, soumis à la distillation ne présente aucun palier dans la zone où devrait se trouver l'époxyde. En effet le thermomètre monte rapidement jusque vers 130° , et on a l'impression que c'est la présence d'eau qui fait qu'il passe environ deux centimètres de liquide avant 130° (pour 144 g. d'acétine chlorée mise en œuvre). On a recueilli séparément les portions $59-96^{\circ}$ et $96-110^{\circ}$; la première, quelques gouttes seulement, donne au bout de trois jours une légère précipitation avec les solutions aqueuses de Cl_3Fe ; la seconde, peu abondante également, ne les précipite pas. Par contre il y a un palier très marqué $133-135^{\circ}$. Il s'agit là de l'alcool $\text{CH}_3.\text{CII}=\text{CH}.\text{CHOII}.\text{C}_2\text{H}_5$. En effet, ce corps, qui fixe énergiquement le brome à 25° , $d=0,841$ et $n_D=1,430$, d'où pour la formule précédente R.M. 30,72, théorie 30,96. On a vérifié l'absence de chlore. Mais on retrouve celui-ci dans les produits de queue, qui sont mal définis.

Spectres Raman. — Voici ceux des deux époxydes préparés.

Oxyde de triméthylène. — 392,6 — 445,2 — 462,1 — 588 — 638,3 — 674,7 à peine perceptibles. f1 809,7; f2 829,4; f1 867; f3 929; B 5 (968,5 — 990); n 20 1029; Bi (1121 — 1142); f4 1184; f1 1265; f1 1285; n 2 1339; f1 1401; f4 1452,5; f5 1498; f1 2453; B 5 (2873 — 2892); f3 2497; F1 2997; f1 3123.

Epoxy 1-3 hexane. — An 5 405; an 5 426,8; f1 771,2; f2 841,4; f1 903,0; f4 931; f4 959,1; f2 982,2; an 5 1000,9; an 8 1059,8; f6 1088,9; f2 1113,3; f3 1145,8; f1 1193,7; f2 1245; an 1 1303,7; f3 1330,3; f1 1382,4; an 1 1433,7; f5 1454,4; f2 1488.

N° 27. — Cryoscopie dans le chlorure d'hydrazinium; par André CHRÉTIEN et Alfred NESSIUS.

(24.7.1939.)

Le chlorure d'hydrazinium $\text{Cl}[\text{N}_2\text{H}_5]$ cristallise anhydre et fond relativement bas ($92^{\circ}6$). Sa fusion est franche.

Nous avons fait des mesures cryoscopiques, à l'aide d'un thermomètre Roberteau différentiel, en utilisant ce sel comme solvant. Le chlorure d'hydrazinium étant très hygroscopique, on a construit un appareil permettant d'opérer à l'abri rigoureux de l'humidité.

Pour chaque corps dissous, on fait une série de mesures de l'abaissement du point de congélation avec des concentrations croissantes. La courbe $k=f(c)$ donne l'abaissement moléculaire à l'origine k_0 .

La constante cryoscopique du chlorure d'hydrazinium, que nous avons déterminée à l'aide de l'urée, est $k=50,1$.

Les sels minéraux considérés, qui ne sont pas réduits par le chlorure d'hydrazinium fondu, se répartissent en deux séries. Les uns donnant un abaissement moléculaire à l'origine de même valeur que celui de l'urée; les autres donnant un abaissement moléculaire à l'origine double de celui-là.

Les résultats obtenus sont cohérents et s'interprètent d'une manière simple.

Depuis que Raoult a institué la méthode cryoscopique pour déterminer les poids moléculaires des corps dissous dans l'eau, les

solvants les plus variés ont été expérimentés à la place de ce liquide.

Le corps, ou solvant cryoscopique, dont on détermine l'abaissement de la température de fusion est souvent une espèce chimique anhydre, et c'est surtout la chimie organique qui a fourni de tels solvants. Mais on a fait intervenir aussi des hydrates salins fondant sans décomposition (hydrates à point indifférent). Dans les dernières années, Eugène Darmois (1) et ses élèves Cessac (2) et Chalin (3) ont ainsi utilisé l'hexahydrate du chlorure de calcium $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec une technique perfectionnée. Auparavant, Livingston et Morgan avec Benson (4) puis avec Oven (5) avaient mis en œuvre d'autres hydrates. Ensuite Boutaric (6) s'était adressé à l'hyposulfite $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Dès 1895, Loewenherz (7) utilisait le sel de Glauber, hydrate à fusion non congruente qui se transforme en sel anhydre avec solution saturée à une température bien définie, proposée depuis comme repère thermométrique de précision (Dickenson et Müller) (8). Mais la valeur du procédé paraissait très réduite en raison des écarts montrés par les nombres obtenus pour la « constante » déduite de la formule classique. Un travail ultérieur, conduit d'une manière analogue par Boutaric et Leenhardt (9), aboutit à des résultats comparables.

Longtemps après le travail de Loewenherz, Eugène Darmois et ses élèves J. Périn (10), et Pierret (11) renouvelant la notion d'abaissement moléculaire à l'origine, déjà considérée par Raoult pour la cryoscopie proprement dite, pouvaient obtenir des résultats cohérents avec de nombreux corps (électrolytes et non électrolytes) en utilisant l'abaissement d'un point de transition comme celui du sulfate de sodium décahydraté.

Le solvant cryoscopique est même parfois un mélange simulant le corps pur en ce qui concerne le phénomène de la fusion. Ainsi, E. Cornec et ses élèves H. Müller (12) (13), J. Noël (14) et M. Lehné (14 bis) ont fait depuis 1932 plusieurs séries d'études sur l'abaissement de diverses températures cryohydratiques. Là encore, comme dans le cas de l'abaissement du point de fusion des hydrates salins et dans celui de l'abaissement des points de transition, on obtient des résultats qui s'interprètent d'une manière rationnelle si l'on fait intervenir l'abaissement moléculaire à l'origine. H. Muller (13) a ainsi pu appliquer la méthode de l'« abaissement des points d'eutexie » pour vérifier quelques formules d'acides et de sels minéraux.

Ces trois méthodes, à peu près équivalentes théoriquement pour leur précision, comportent à des degrés divers des difficultés expérimentales. Notamment la nécessité de connaître d'une manière précise la composition du système d'où l'on part (eau et sel). Or cette composition est plus ou moins bien délinée et peut être la cause de grossières erreurs dans le cas où un sel hydraté est utilisé comme solvant. C'est donc toujours le cas de l'abaissement d'un point indifférent et de l'abaissement d'un point de transition. Il peut en être de même pour l'abaissement d'un point cryohydratique.

De plus, les corps dissous doivent être anhydres, au moins dans le cas de la méthode des points indifférents. Enlin, comme pour la cryoscopie dans l'eau pure, seuls les corps dissous non hydrolysables peuvent être considérés, ce qui exclut un nombre considérable de substances, souvent d'un grand intérêt.

On sait combien la cryoscopie est utilisée en chimie organique pour la détermination des poids moléculaires. Aussi a-t-on expérimenté de nombreux solvants organiques. La diversité de leur nature et de leurs propriétés permet, en général, de trouver le solvant convenable pour tous les cas. On a vraiment un choix abondant aussi bien dans la série aliphatique que dans la série aromatique (l'acide acétique et le benzène sont utilisés d'une manière courante). La série terpénique présente, de plus, des solvants cryoscopiques à constante exceptionnellement grande. Dernièrement, on a proposé la camphénylone, cétone dérivée du camphène, dont la constante cryoscopique s'élève au voisinage de 600 (Dulou) (15). Ce nombre dépasse largement celui du camphre, 500, qui était apparu, il y a une trentaine d'années comme absolument remarquable (Jouniaux) (16).

À l'inverse de la chimie organique, la chimie minérale n'est vraiment pas favorisée à ce point de vue. Elle ne dispose d'aucun solvant cryoscopique anhydre fondant bas et d'une manipulation commode. Alors que, pour considérer seulement les solvants organiques à très grande constante cryoscopique, le camphre fond à 174° (Rast) (17), le chlorhydrate de pinène à 123° (Le Fèvre) (18) et la camphénylone à 36 ou 37° (Dulou) (15). On devrait pourtant trouver en chimie minérale des solvants facilement utilisables pour la cryoscopie des corps à hydrolyse parmi ceux des sels qui cristallisent anhydres et dont le point de fusion est bas. L'un de nous ayant eu l'occasion de faire une étude mettant en œuvre les sels usuels d'hydrazinium (19) a pensé que ces composés pouvaient répondre à ce besoin. Ces sels, en effet, fondent relativement bas, ils cristallisent facilement et s'obtiennent couramment sous forme anhydre et à l'état de grande pureté.

Le travail que nous présentons ici avait pour but de rechercher dans quelle mesure le chlorure d'hydrazinium pouvait servir de solvant cryoscopique et éventuellement de déterminer sa constante. Il y aurait intérêt à le compléter. Le temps dont nous disposions étant très réduit ne nous a pas permis une étude plus poussée. Nous souhaitons pouvoir poursuivre cette étude et l'étendre à d'autres sels analogues. Le nitrate d'hydrazinium, en particulier, nous paraît susceptible d'être utilisé avec avantage à côté du chlorure.

Remarques. — 1° Il va sans dire que divers corps minéraux ont déjà été proposés comme solvants cryoscopiques. La liste cependant en est courte comparée à la liste correspondante des corps organiques. De plus, ces solvants sont vraiment d'un usage peu pratique pour les déterminations cryoscopiques. Leur point de fusion est toujours très bas ; c'est le cas notamment pour l'ammoniac, l'anhydride sulfureux, l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone. Ou bien ces corps sont très facilement hydrolysables ; il en est ainsi pour le chlorure de soufre Cl_2S_2 , les chlorures d'antimoine,

l'oxytrichlorure de phosphore, le tribromure d'arsenic. Notons que l'on connaît même la constante cryoscopique du fer-pentacarbo-nyle. Mittasch et ses collaborateurs indiquent $k = 7,6 \pm 0,1$, alors que le calcul par la formule de Van't Hoff donne 7,58 (20) résultat remarquable mais dont l'intérêt pratique est bien limité.

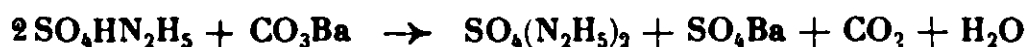
2° Signalons qu'un travail plus récent que celui de Jouniaux et qui semble peu connu donne pour la constante k du camphre des nombres assez différents de ceux indiqués par cet auteur. Les voici : abaissement cryoscopique moléculaire expérimental 485, abaissement calculé 478 (Jefremow) (21).

Préparation du chlorure d'hydrazinium.

Le sel dont il est question ici a pour formule ClN_2H_5 . Il ne se trouve pas habituellement dans le commerce qui livre sous le nom de chlorhydrate d'hydrazine un composé bichloré dont la formule indiquée est $\text{ClH-NH}_2\text{NH}_2\text{-HCl}$. Ce composé qui n'a pas de point de fusion défini est inutilisable. Il se décompose, en effet, dès 140° avec mise en liberté de gaz chlorhydrique et laisse un résidu de chlorure d'hydrazinium.

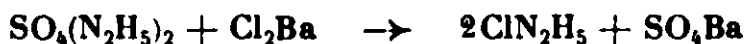
Nous préparons le chlorure d'hydrazinium ClN_2H_5 par l'intermédiaire du sulfate acide d'hydrazinium $\text{SO}_4\text{HN}_2\text{H}_5$ ou $\text{SO}_4\text{H}_2\text{.NH}_2\text{NH}_2$. La préparation suit les indications données par Chrétien et Hoffer (19). Mais alors que ces auteurs préparent le sulfate acide d'hydrazinium, nous partons du produit Prolabo R. P.

Un lait de carbonate de baryum précipité à partir de chlorure de baryum et de carbonate neutre de sodium purs, et soigneusement lavé, est ajouté goutte à goutte à une solution aqueuse de sulfate acide d'hydrazinium portée à l'ébullition (105°) environ et agitée. Il se fait du sulfate neutre d'hydrazinium et du sulfate de baryum précipité :



La fin de la transformation du sulfate acide en sulfate neutre d'hydrazinium est décelée par un essai à l'hélianthine qui vire au rouge en présence de sulfate acide. Cette transformation est relativement rapide dans les conditions adoptées, 1 heure suffit. Elle serait très lente à 20° et nécessite encore plusieurs jours à 80° .

On passe aussitôt du sulfate neutre au chlorure d'hydrazinium par addition au bain-marie d'une solution de chlorure de baryum ; les deux sels sont pris en quantités équimoléculaires :



Comme la précédente, cette réaction, qui produit elle aussi un précipité de sulfate de baryum, n'est pas instantanée. Il est nécessaire avant de filtrer, de maintenir l'ensemble au bain-marie pendant plusieurs heures, ce qui évite une précipitation ultérieure de sulfate de baryum, et facilite la séparation du précipité.

La solution de chlorure d'hydrazinium est concentrée, au voisi-

nage de 60°, par évaporation sous pression réduite avec une trompe à eau, puis refroidie vers -10°. Elle reste généralement en sursaturation. Sa cristallisation est provoquée par frottement ou par addition d'un germe de chlorure d'hydrazinium. Le sel est séparé sur un filtre en verre poreux, claircé, et purifié par recristallisation après dissolution dans l'eau, évaporation et refroidissement.

Le chlorure d'hydrazinium cristallise anhydre. Il est séché dans un courant d'air sec au voisinage de 60° et conservé dans un dessiccateur contenant de la chaux. La pureté du sel est contrôlée par dosages séparés du chlore et de l'hydrazine. Le dosage de l'hydrazine est fait par iodométrie (Stollé) (22), en suivant les précautions indiquées par Chrétien et Hoffer (19).

Le chlorure d'hydrazinium ainsi obtenu fond à 92°5 en donnant un bon palier de température, ainsi que Hoffer l'a indiqué précédemment (23) alors que Bach (24) avait trouvé 89°. Si le sel est placé dans un dessiccateur à chaux sous pression réduite à 1 ou 2 mm. Hg. pendant 150 heures au moins, on observe une légère élévation de la température de fusion qui se fixe à 92°6.

Nous avons vérifié que le chlorure d'hydrazinium n'est pas altérable s'il est maintenu au voisinage de sa température de fusion. La décomposition du sel apparaît au-dessus de 150°; elle est rapide à partir de 200°, de l'ammoniac se dégage. Il en résulte une baisse de la température de fusion, qui peut être notable. Ainsi, le sel pur placé dans un bain d'air sec à 200° pendant dix minutes puis refroidi à la température ordinaire et réchauffé commence à fondre dès 85°.

Technique.

Les abaisséments cryoscopiques sont obtenus à l'aide d'un thermomètre différentiel Roberteau gradué au 1/100 de degré, dont la graduation s'étend sur 7°6. Ce thermomètre nous paraît préférable ici au thermomètre Beckmann en raison de la petitesse relative du volume de son réservoir qui permet une grosse économie de solvant pour chaque série de mesures. Le thermomètre est réglé de façon que le niveau du mercure reste compris entre les graduations 7°2 et 7°6 lorsqu'il est plongé dans du chlorure d'hydrazinium fondu pour les conditions d'utilisation. Il se dérègle si la température tombe à 87°5, soit 5° au-dessous de la température de fusion du chlorure d'hydrazinium.

Le dispositif expérimental comporte essentiellement un cryoscope et un système de chauffe.

Le cryoscope, d'un modèle particulier, est représenté par la figure 1. Il permet d'opérer à l'abri de l'humidité; on utilise une atmosphère de gaz carbonique sec et chaud. Sa forme est dissymétrique. La partie supérieure du cryoscope, élargie (diamètre 60 mm.), porte deux tubulures à robinet pour l'arrivée (A) et pour le départ (B) du gaz carbonique, et un large ajutage incliné (D) (diamètre 1 cm.) pour l'introduction des corps à dissoudre ou des germes cristallins. Cet ajutage est muni d'un petit tube de caoutchouc obturé ordinairement par un bouchon de verre. La

partie inférieure, rétrécie pour réduire la quantité de solvant utilisée (diamètre 22 mm.) est entourée d'un manchon (E) dans lequel de la glycérine assure le contact thermique.

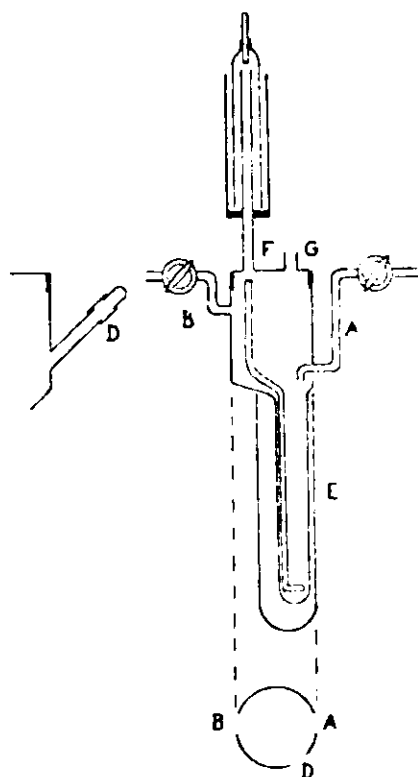


Fig. 1.

Le cryoscope est fermé par un couvercle rodé portant deux tubulures; l'une (F) sert de guide à un agitateur et l'autre (G) livre passage au thermomètre, qui est maintenu par un caoutchouc à frottement dur.

L'agitation se fait verticalement par une tige de verre, coudée deux fois et terminée par une boucle à la partie inférieure. La partie supérieure porte une cloche, solidaire de l'agitateur, qui se déplace dans un réservoir contenant de l'huile de paraffine. La course de la cloche, et par suite celle de la boucle d'agitation, est de 4 cm. Une rondelle de caoutchouc placée au fond du réservoir amortit le choc de la cloche.

Tout l'appareil est en verre pyrex.

L'agitateur est actionné par l'intermédiaire d'un cordonnet de soie qui passe sur une potence horizontale servant de tendeur. L'une des extrémités de ce cordonnet est fixée à la tige de l'agitateur; l'autre s'attache en excentrique sur une poulie mise en mouvement par un petit moteur électrique. L'agitation est régulière et comporte une montée et une descente par seconde.

Le système de chauffe (*fig. 2*) est formé par deux fours électriques verticaux à résistance de fil de nichrome.

L'un (H) est un bloc cylindrique d'aluminium (hauteur 15 cm., diamètre 30 cm.) calorifugé par un revêtement d'amiante. Le cryoscope (tube cryoscopique et manchon) y est logé pendant

chaque série de mesures dans une cavité axiale. Deux résistances bobinées indépendantes sont placées dans deux canaux équidistants de l'axe du bloc. L'une, R_1 , reliée directement au secteur électrique, sert uniquement au début des mesures pour porter rapidement le bloc à la température voulue. L'autre résistance, R_2 , qui est en série avec le deuxième four, donne un chauffage permanent.

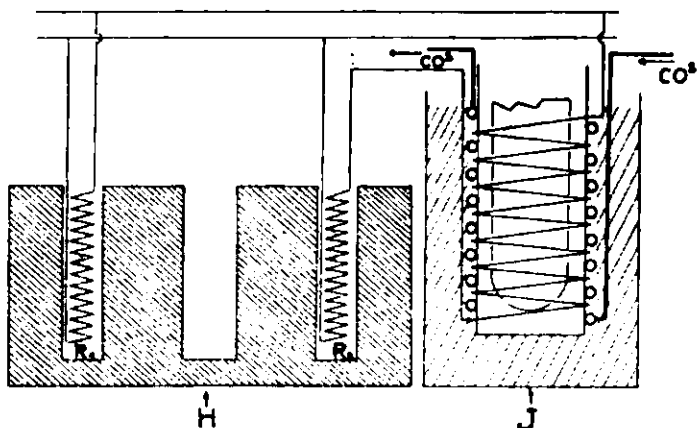


Fig. 2.

La température du bloc d'aluminium est inférieure de 1 degré environ à la température de congélation commençante du mélange. Elle est facilement maintenue constante à moins de 0°,5 près.

Le deuxième four (J) sert de bain d'air et comporte un large tube de fer entouré extérieurement de sable. Un serpentin de cuivre enroulé autour de ce tube est parcouru par le gaz carbonique purifié qui s'échauffe ainsi avant de pénétrer dans le tube cryoscopique. Le bain d'air est à une température supérieure d'une vingtaine de degrés à celle du bloc d'aluminium. Il permet la fusion rapide du sel, après sa cristallisation par suite du refroidissement dans le bloc, de manière à pouvoir répéter la mesure aussitôt.

Mode opératoire.

Chaque expérience utilise une trentaine de grammes de chlorure d'hydrazinium. Ce sel est introduit dans le tube cryoscopique à l'abri de l'air. Il est commode d'opérer pour cela à l'aide d'une grande cloche ouverte vers le haut remplie de gaz carbonique sec. Le tube cryoscopique est fermé puis mis en place dans le bloc d'aluminium. Il est traversé par un courant de gaz carbonique — provenant d'une bombe, soigneusement desséché sur plusieurs colonnes en série de ponce sulfurique, chauffé aux environs de 80° — dont le débit est de 4 bulles par seconde.

On constate que la température de fusion du chlorure d'hydrazinium s'élève tout d'abord très lentement, puis se fixe. Le phénomène se retrouve toujours pour une prise nouvelle du sel préparé suivant les indications qui précèdent. On le retrouve en même grandeur si l'on utilise un courant d'azote à la place du gaz

carbonique. Il ne s'agit donc pas d'une réaction chimique, ni d'une dissolution du gaz, mais le sel fondu perd les dernières traces d'eau qu'il renferme : ainsi, après les huit premières heures, la température de fusion s'est élevée de $0^{\circ},15$. Après les huit heures suivantes, l'élévation a augmenté de $0^{\circ},03$ seulement. On atteint de cette manière la constance du point de fusion du solvant avant chaque série de mesures. Puis les robinets du tube cryoscopique sont fermés.

Nous pouvons admettre que la température de fusion d'une masse donnée de chlorure d'hydrazinium ou d'une même solution dans ce sel se retrouve à $\pm 0^{\circ},005$. Cette précision est suffisante pour l'objet que nous recherchons.

Voici par exemple, les nombres obtenus, dans l'échelle du thermomètre Roberteau utilisé, pour la température de fusion du chlorure d'hydrazinium. On a répété la mesure quatre fois à des intervalles irréguliers; la quatrième mesure est faite trois heures après la troisième :

7°180 7°170 7°175 7°180

Le chlorure d'hydrazinium liquide reste facilement en surfusion. Il est possible d'atteindre la température ordinaire sans avoir de cristallisation. Une surfusion de 10° à 15° est courante. On amorce toujours la cristallisation. Le mieux est d'amorcer à $0^{\circ},5$ au-dessous du point de fusion. Avec une surfusion plus faible, la vitesse de cristallisation est trop réduite et la température ne remonte au point de fusion que plus lentement, en 15 minutes environ au lieu de 3.

Remarques. — 1° En opérant dans l'air du laboratoire, on observe que le point de fusion du chlorure d'hydrazinium subit une baisse progressive et assez régulière qui est de $0^{\circ},01$ à $0^{\circ},02$ pour deux mesures successives espacées d'une demi-heure. Le sel absorbe de la vapeur d'eau atmosphérique.

On évite la baisse continue du point de fusion si l'on dispose une couche d'huile de paraffine sur le sel fondu (les deux liquides ne semblent pas miscibles). Mais le point de fusion n'est défini qu'avec une précision insuffisante. Il oscille, en effet, entre deux nombres écartés de $0^{\circ},1$.

2° Par suite de la fusion, la masse saline s'affaisse légèrement et une faible quantité de sel fondu reste accolée à la paroi du tube au-dessus du liquide. Ce fait n'entraîne pratiquement aucune erreur, dans les limites de la précision recherchée.

Résultats.

Pour chaque corps dissous, on fait une série de mesures de l'abaissement cryoscopique de la température de fusion du chlorure d'hydrazinium avec une concentration croissante jusqu'à 4 ou 6 0/0. L'abaissement total atteint 2 à 3° . Chaque abaissement partiel n'est jamais inférieur à $0^{\circ},3$. La mesure est répétée deux à trois fois pour chaque valeur de la concentration.

Tous les tableaux qui suivent donnent la masse p en grammes du corps dissous dans P grammes de solvant, l'abaissement du point de congélation en degré (Δ) et la constante cryoscopique ou abaissement moléculaire (k) qui est calculée par la formule classique :

$$\Delta = k \cdot \frac{p \cdot 100}{P \cdot M} \quad \text{ou} \quad k = \frac{\Delta \cdot M \cdot P}{100 \cdot p}$$

Nous représentons toujours graphiquement la relation entre l'abaissement moléculaire k et la concentration c exprimée en grammes de corps dissous dans 100 grammes de solvant ($c = 100 p/P$). La courbe correspondante donne, par extrapolation pour une concentration nulle, l'abaissement moléculaire à l'origine k_0 . On reconnaît là le procédé préconisé par Raoult (25) pour la détermination correspondante des poids moléculaires, qui fut remis en valeur par E. Darmois et ses élèves (10) (11). Les courbes ainsi obtenues sont régulières et généralement peu incurvées.

Le corps à dissoudre est toujours pris sous forme de pastilles obtenues avec une presse, ce qui exclut toute perte de substance, la pastille tombant en bloc dans le solvant.

SELS MINÉRAUX; SÉRIE I.

Chlorure d'ammonium.

Voici les nombres :

P	p	Δ	k
35,47	0,1390	0,365	49,7
"	0,2918	0,755	49,2
"	0,5081	1,31	49,0
"	0,8108	2,07	48,6
"	1,1814	2,99	47,9

La courbe $k = f(c)$ correspondante (fig. 3) s'incurve légèrement pour les très faibles concentrations. Elle donne pour l'abaissement moléculaire à l'origine : $k_0 = 50,2$.

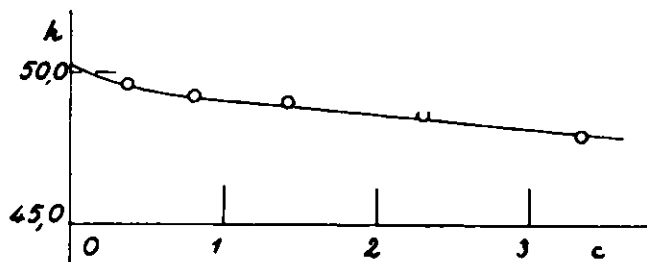


Fig. 3.

Le sel utilisé est un produit « pur Poulenc, type congrès 1922 », purifié par dissolution dans de l'eau jusqu'à saturation à l'ébullition et reprécipité partiellement par refroidissement jusqu'à -10° . Après essorage et clairçage, le sel est séché à 110° puis conservé dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium.

Le chlorure d'ammonium se dissout lentement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Aussi les mesures sont-elles lentes. La détermination des abaissments pour les cinq concentrations considérées nous a demandé une vingtaine d'heures. La régularité des résultats obtenus malgré la durée prolongée des expériences montre que la technique adoptée est sûre.

Sulfate neutre d'hydrazinium, $\text{SO}_4(\text{N}_2\text{H}_5)_2$:

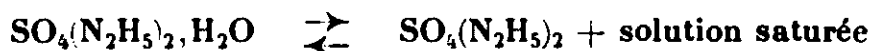
La courbe correspondante $k = f(c)$ (fig. 4) se confond pratiquement avec une droite dont l'ordonnée à l'origine est :

$$k_0 = 50,2$$

Voici les nombres :

P	p	Δ	k
28,82	0,3008	0,324	50,3
"	0,8048	0,87	50,5
"	1,1909	1,29	50,8
"	1,5294	1,67	51,0
"	1,9508	2,14	51,4
"	2,3466	2,59	51,6

Le sulfate neutre d'hydrazinium est préparé à partir du produit commercial vendu sous le nom de sulfate acide d'hydrazinium. Il est très soluble dans l'eau, contrairement à ce dernier, et cristallise soit à l'état anhydre, soit sous forme de monohydrate. La température de transition relative à l'équilibre :



est $47^{\circ},3$ et la solubilité s'élève à 68,9 g. p. 100 à 25° (Sommer et Weise) (26).

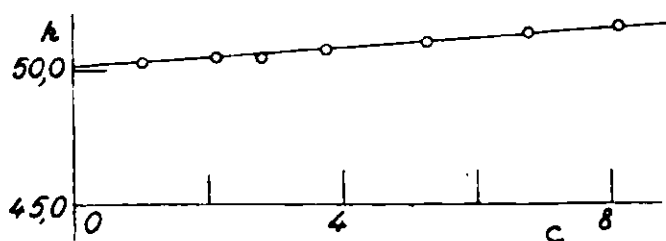


Fig. 4.

La solution de sulfate neutre d'hydrazinium est concentrée au bain-marie par évaporation à l'air libre et refroidie à -10° . On amorce la cristallisation. Le sel est mis à l'étuve à 50° pendant une heure, puis la température est élevée à 80° et maintenue pendant vingt heures. Il est très hygroscopique. On le conserve dans un dessiccateur à chlorure de calcium.

Le sulfate neutre d'hydrazinium se dissout facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu.

Chlorhydrate d'hydrazine, $\text{HCl-NH}_2\text{.NH}_2\text{-HCl}$:

La courbe $k = f(c)$ présente une partie peu inclinée sur l'axe des k pour les faibles concentrations, puis elle se relève assez vite (fig. 5). Elle a pour ordonnée à l'origine :

$$k_0 = 50,2$$

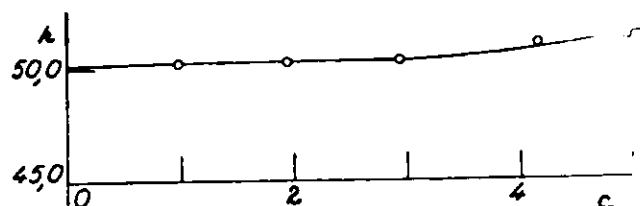


Fig. 5.

Nous utilisons le produit de Rhône-Poulenc. Le sel se dissout très facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Voici les nombres :

P	p	Δ	k
30,34	0,3016	0,475	50,2
"	0,5886	0,93	50,3
"	0,8914	1,40	50,3
"	1,2632	2,02	51,0
"	1,5319	2,47	51,3
"	1,7063	2,85	51,5

Nitrate d'hydrazinium, $\text{NO}_3(\text{N}_2\text{H}_5)$:

Ce sel, qui se dissout facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu, conduit à une courbe $k = f(c)$ dont l'allure est assez différente de celle des précédentes (fig. 6). La pente est tout d'abord positive, puis elle devient négative quand la concentration augmente. Son ordonnée à l'origine est :

$$k_0 = 50,2$$

P	p	Δ	k
31,68	0,2363	0,393	50,3
"	0,3879	0,65	50,4
"	0,5585	0,94	50,6
"	0,7545	1,26	50,3
"	1,0431	1,71	49,3
"	1,3813	2,22	48,4
"	1,6265	2,61	48,2

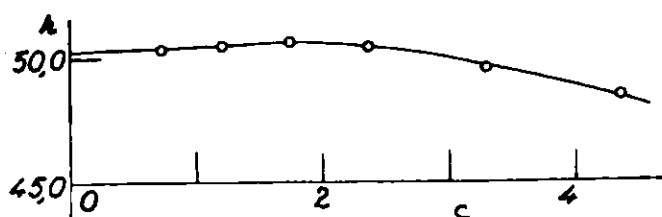


Fig. 6.

La préparation du nitrate d'hydrazinium suit les indications données par Chrétien et Hoffer (19). Ici encore, le « sulfate acide d'hydrazinium » sert d'intermédiaire.

SELS MINÉRAUX: SÉRIE II.

Sulfate d'hydrazine, $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-NH}_2\text{.NH}_2$:

Ce sel se dissout mal dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Il ne nous a pas été possible d'obtenir un abaissement du point de congélation du solvant supérieur à 2° , ce qui représente une solubilité approximative de 2,6 g. p. 100 au voisinage de 92° . Nous avons fait des mesures pour quatre concentrations, qui donnent quatre points sensiblement en ligne droite dans la représentation k, c (fig. 7). L'ordonnée à l'origine de la droite ainsi définie est :

$$k_0 = 100$$

Voici les nombres :

P	p	Δ	k
31,19	0,1976	0,47	98
"	0,4297	0,99	94
"	0,6717	1,52	92
"	0,8307	1,84	90

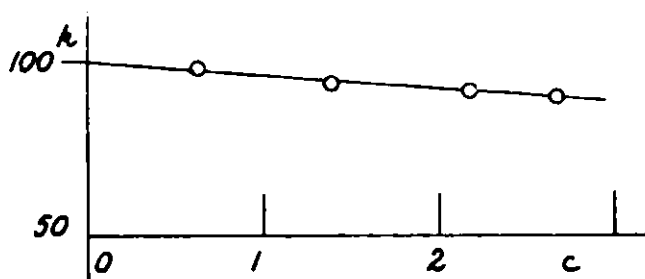


Fig. 7.

Le sulfate d'hydrazine « pur R. P » (sel à 99 p. 100) est dissous dans l'eau avec saturation à l'ébullition, puis la solution est refroidie à 0° ; on essore et on clairce. Après trois opérations, le sel est à 99,95 p. 100. La solubilité du sel dans l'eau est faible à la température ordinaire, mais elle s'élève assez vite quand la température augmente. Sommer et Weise (26) ont indiqué : 2,79 g. p. 100 à 20° , et 12,58 à 80° .

Chlorure de mercure bivalent :

Ce sel se dissout très lentement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. La courbe $k = f(c)$ tourne sa convexité du côté de l'origine (fig. 8-4). Elle conduit à la valeur suivante pour l'abaissement moléculaire à l'origine :

$$k_0 = 100$$

On utilise le sel « Prolabo R. P. ». Voici les nombres :

P	p	Δ	k
32,28	0,6017	0.59	85
"	1,2227	1.11	79
"	1,8268	1.53	74
"	2,4361	2.13	70

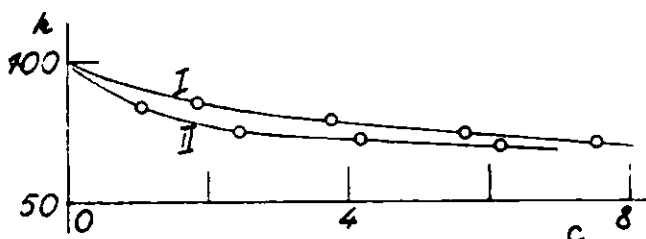


Fig. 8.

Chlorure de plomb bivalent :

Ce sel se dissout lentement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Il donne une courbe $k=f(c)$ analogue à la précédente, mais plus incurvée encore vers les très faibles concentrations (fig. 8-II). L'ordonnée à l'origine est :

$$k_0 = 100$$

Voici les nombres :

P	p	Δ	k
29,39	0,3025	0.31	84
"	0,7234	0.66	75
"	1,2227	1.07	72
"	1,8122	1.52	69

On utilise un produit commercial purifié par deux recristallisations après dissolution dans l'eau bouillante suivie de refroidissement. Le sel, séché à 110°, est conservé dans un dessiccateur.

Les sels groupés sous le paragraphe II : sulfate d'hydrazine, chlorure mercurique, chlorure de plomb, donnent un abaissement moléculaire à l'origine très sensiblement double (100) de celui obtenu avec les sels réunis dans le paragraphe précédent (50,2) : chlorure d'ammonium, sulfate neutre d'hydrazinium, chlorhydrate d'hydrazine, nitrate d'hydrazinium. Nous verrons plus loin comment ces faits peuvent être interprétés.

Remarque : Aucune action de décomposition n'a été décelée entre le chlorure d'hydrazinium fondu et les sept sels examinés précédemment. Nous avons observé dans d'autres cas une réaction chimique plus ou moins rapide suivant le composé minéral. Ainsi, le chlorure mercurique est réduit rapidement avec séparation de mercure; de l'iode est mis en liberté avec l'acide iodique; le permanganate de potassium donne une vive incandescence.

Le chlorure de thallium monovalent se comporte d'une manière intermédiaire. Aucune réaction immédiate n'est apparente. Mais si l'on abandonne la masse solidifiée, une teinte grise se manifeste

bientôt, qui s'accroît de jour en jour. Le phénomène est net après une quinzaine d'heures.

Des mesures cryoscopiques sont donc possibles avec le chlorure CITI. Ne possédant qu'une très petite quantité de ce sel, nous n'avons pu considérer que deux concentrations. Les nombres obtenus suffisent pour indiquer que le chlorure de thallium se comporte d'une manière analogue aux sels de la première série.

P	p	Δ	k
32,7	0,990	0,66	55
"	1,790	1,18	52

L'abaissement moléculaire à l'origine est supérieur à 50,2, mais il ne peut s'élever jusqu'à 100. Il est possible qu'une très légère réduction intervienne dès le début.

COMPOSÉS ORGANIQUES.

Urée. — L'urée se dissout facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Plusieurs séries d'expériences ont été faites, qui conduisent à des résultats concordants. La courbe ci-dessous (fig. 9) se rapporte à l'une d'elles. Cette courbe est voisine d'une droite et a pour ordonnée à l'origine :

$$k_0 = 50,1$$

Voici les nombres :

P	p	Δ	k
33,33	0,0872	0,23	52,6
32,96	0,1285	0,35	54,1
33,33	0,1981	0,54	56,0
32,96	0,3032	0,91	59,2

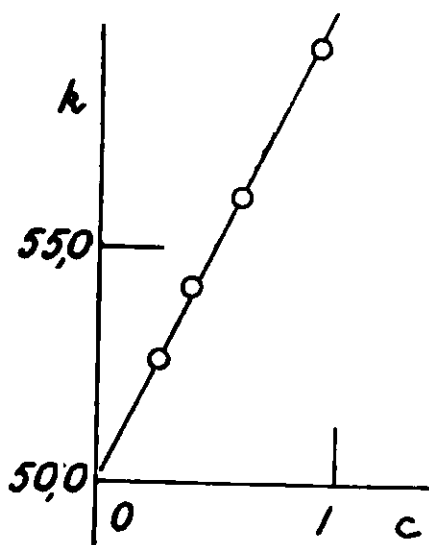


Fig. 9.

L'urée utilisée est le produit « Prolabo » recristallisé dans l'eau et séchée à 100°.

Un phénomène perturbateur intervient ici qui ne s'est pas manifesté avec les sels minéraux dont il a été question plus haut.

On constate que l'abaissement cryoscopique ne reste pas fixe, pour une même solution, si la mesure est répétée. Cet abaissement diminue d'autant plus que le temps écoulé après la première mesure est plus grand. Ainsi par exemple, la solution de concentration $c = 0,594$ donne les abaissements successifs : $0^{\circ},57$, $0^{\circ},59$, $0^{\circ},62$, $0^{\circ},66$, $0^{\circ},68$, $0^{\circ},69$, $0^{\circ},73$, $0^{\circ},77$. Le dernier abaissement est obtenu 4 h. 30 après le premier.

La variation de l'abaissement cryoscopique est progressive et sensiblement linéaire (*fig. 10-1*). Elle ne paraît pas lendre vers une limite. Comme aucune cause accidentelle ne peut intervenir (rappelons que l'on opère à l'abri rigoureux de l'humidité), le phénomène semble bien imputable à une réaction chimique assez lente entre l'urée et le chlorure d'hydrazinium fondu. Il est logique d'envisager le déplacement de l'hydrazine par l'urée avec formation de chlorhydrate d'urée.

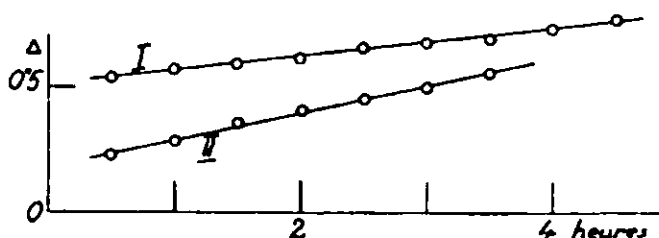


Fig. 10.

Par suite du phénomène perturbateur rencontré, il y a lieu, si l'on répète la mesure pour une concentration donnée, de prendre l'abaissement correspondant au temps zéro. L'extrapolation ainsi faite est sûre puisque la courbe est rectiligne.

Acide maléique et acide tartrique.

Le phénomène de variation de l'abaissement cryoscopique avec le temps rencontré avec l'urée se retrouve pour d'autres corps organiques. Il est même parfois plus accentué et plus rapide. C'est le cas pour l'acide maléique et pour l'acide tartrique qui se dissolvent facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu.

Par exemple, une solution renfermant 0,1147 g. d'acide maléique dans 30,22 g. de chlorure d'hydrazinium donne au début un abaissement de $0^{\circ},23$, qui atteint après 4 heures à $0^{\circ},56$. Ici encore, (*fig. 10-II*), la variation de l'abaissement en fonction du temps est linéaire. Le premier abaissement correspond à $k = 69$ et le dernier à $k = 169$.

Il est possible que le chlorure d'hydrazinium se comporte ici comme un agent de déshydratation pouvant conduire à l'anhydride maléique. Mais on peut envisager encore la fixation d'une molécule de chlorure $\text{Cl}(\text{N}_2\text{H}_5)$ sur la double liaison de l'acide avec décomposition ultérieure du composé formé pouvant conduire à de l'hydrazine libre.

On utilise de l'acide maléique « pour l'usage scientifique » de Merck.

Avec l'acide tartrique, une solution de concentration $c = 0,307$ donne un abaissement qui passe de $1^{\circ},68$ à $2^{\circ},66$ en cinq heures. Ici, comme pour l'acide maléique, on peut songer à une action déshydratante du chlorure d'hydrazinium fondu. On sait qu'en présence d'un déshydratant, comme le bisulfate de potassium, l'acide tartrique donne de l'acide pyruvique avec perte d'eau et d'anhydride carbonique.

Le phénomène se produirait ici dès le début. Si l'on cherche, en effet à déterminer l'abaissement moléculaire à l'origine, on trouve $k_0 = 79,0$. Voici les nombres :

P	p	Δ	k
30,20	0,2517	0°45	79,2
"	0,5146	0,91	80,1
"	0,9282	1,68	82,0

INTERPRÉTATIONS DES RÉSULTATS.

Les sels minéraux groupés dans la série I (chlorure d'ammonium, sulfate neutre d'hydrazinium, chlorhydrate d'hydrazine, nitrate d'hydrazinium) donnent un abaissement moléculaire à l'origine de même grandeur que celui de l'urée :

$$k_0 = 50,2$$

L'urée, corps organique, peut être considéré comme n'étant pas dissocié.

L'une ou l'autre des hypothèses suivantes est conciliable avec ces faits :

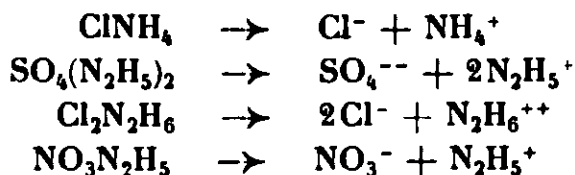
1) Le sel considéré ayant un ion commun avec le solvant, Cl^- ou $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$, ne subit aucune dissociation et se comporte alors comme l'urée.

L'homoionie empêche la dissociation du sel.

2) Le sel est, au contraire, totalement dissocié.

Dans ce cas, l'ion non commun avec les ions du solvant intervient seul pour déterminer l'abaissement moléculaire.

L'ion agissant effectivement est NH_4^+ , SO_4^{--} , $\text{N}_2\text{H}_6^{++}$, ou NO_3^- :



Le chlorhydrate d'hydrazine, que l'on écrit souvent :



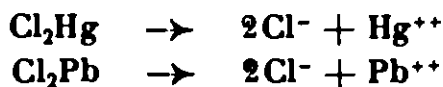
doit alors être considéré comme le chlorure du radical bivalent (N_2H_6) .

Les sels minéraux de la série II donnent un abaissement moléculaire à l'origine double de celui qui correspond à l'urée.

$$k_0 = 100$$

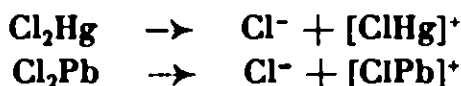
L'hypothèse de la non dissociation par action homoionique ne peut être retenue pour le chlorure mercurique, ni pour le chlorure de plomb. Chacun de ces sels devrait, en effet, donner le même abaissement moléculaire à l'origine que celui de l'urée.

L'hypothèse de la dissociation totale est donc seule en cause ici. Mais alors, la dissociation en ions simples :

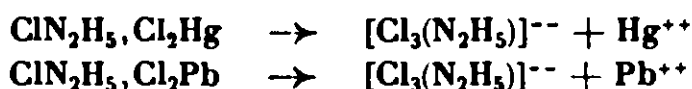


ne s'accorde pas avec le résultat expérimental, puisque l'ion Cl^- ne comptant pas, l'abaissement moléculaire à l'origine devrait avoir la valeur simple $k_0 = 50,2$, alors que l'on trouve $k_0 = 100$.

De même, la dissociation avec formation d'un seul anion Cl^- et d'un cation complexe univalent ne s'accorde pas avec ce fait.



Par contre, l'intervention d'un sel double pourrait expliquer l'anomalie observée. Ainsi le chlorure d'hydrazinium s'unissant avec le chlorure mercurique ou avec le chlorure de plomb, molécule à molécule, la dissociation totale du composé formé donnerait naissance à deux ions différents de ceux du chlorure d'hydrazinium, dont un anion complexe bivalent, d'où l'abaissement moléculaire à l'origine double. Les réactions suivantes correspondent à cette manière de voir :



Signalons que Curtius et Schrader (27) ont obtenu des chlorures doubles cristallisés, à point de fusion défini, du même type que ceux dont nous envisageons l'existence ici : $\text{ClN}_2\text{H}_5, \text{Cl}_2\text{Cd}$; $\text{ClN}_2\text{H}_5, \text{Cl}_2\text{Zn}$; $\text{ClN}_2\text{H}_5, \text{Cl}_2\text{Sn}$.

Le sel vendu par les principaux fabricants de produits chimiques sous le nom de « sulfate d'hydrazine », dont les catalogues donnent comme formule $\text{SO}_4\text{H}_2, \text{NH}_2, \text{NH}_2$, et que l'on considère parfois comme un sel acide du radical hydrazinium : $\text{SO}_4\text{H}(\text{N}_2\text{H}_5)$ donne, lui aussi, un abaissement moléculaire à l'origine double de celui correspondant à l'urée.

Si la formule $\text{SO}_4\text{H}(\text{N}_2\text{H}_5)$ est exacte, le sel a un ion commun avec le solvant et alors la non dissociation par action homoionique ne peut être retenue. Il en est de même de la dissociation totale suivant la réaction unique :



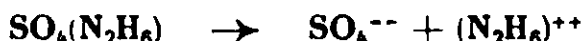
Le sel devrait, en effet, dans ce cas encore donner un abaissement simple.

Par contre, si l'anion SO_4H^- se dissocie à son tour :



il intervient finalement deux ions différents de ceux du solvant, ce qui s'accorde avec l'abaissement double observé.

La possibilité suivante peut aussi être envisagée : le sel ne serait pas acide, mais neutre, avec la formule $\text{SO}_4(\text{N}_2\text{H}_6)$. Dans ce cas, les ions étant tous deux différents de ceux du solvant, seule l'hypothèse de la dissociation totale serait compatible avec l'abaissement double donné par l'expérience :



Rappelons que nous avons déjà fait intervenir le cation bivalent $[\text{N}_2\text{H}_6]^{++}$, le chlorhydrate d'hydrazine pouvant être considéré comme le chlorure $\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{H}_6)$.

Le chlorure d'hydrazinium fondu paraît susceptible de rendre des services comme solvant cryoscopique. Il permet de bonnes mesures. Sa constante, rapportée à l'urée, est $k_0 = 50,4$, nombre très voisin de celui qui correspond au benzène. Il a l'avantage sur les solvants minéraux communs d'être anhydre. Son usage est commode.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. DARMOIS, *Bull. Union physiciens*, 1933, 260, 193.
- (2) E. DARMOIS et J. CESSAC, *C. R.*, 1930, 191, 1053.
- (3) E. DARMOIS et R. CHALIN, *C. R.*, 1932, 195, 786.
- (4) J. LIVINGSTON, R. MORGAN et K. BENSON, *Z. anorg. Chem.*, 1907, 55, 261.
- (5) J. LIVINGSTON, R. MORGAN et T. OVEN, *Z. anorg. Chem.*, 1908, 58, 168.
- (6) A. BOUTARIC, *C. R.*, 1911, 153, 876.
- (7) R. LÖWENHERZ, *Z. phys. chem.*, 1895, 18, 71.
- (8) C. DICKENSON et F. MÜLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1907, 29, 1318.
- (9) A. BOUTARIC et C. LEENHARDT, *C. R.*, 1912, 155, 825.
- (10) E. DARMOIS et J. PÉRIN, *C. R.*, 1923, 177, 762.
- (11) E. PIERRET, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926, 39, 590.
- (12) E. CORNEC et H. MULLER, *C. R.*, 1932, 194, 1735.
- (13) H. MULLER, Thèse, Paris, 1937, *Ann. Chim.*, 11^e série, 1937, 8, 145.
- (14) J. NOEL, Diplôme Etudes supérieures, Strasbourg, 1933. Voir Thèse H. Muller, p. 9, 27, 46, 58.
- (14 bis) M. LEHNÉ, Diplôme Etudes supérieures, Strasbourg, 1934. Voir Thèse H. Muller, p. 9, 20, 32, 60.
- (15) B. DULOU, Thèse Bordeaux, 1934, p. 77.
- (16) M. JOUNIAUX, *Bull. Soc. Chim.* (4) 1912, 41, 722.
- (17) K. RAST, *Ber.*, 1922, 55, 1051.
- (18) R. LE FÈVRE et W. WEEB, *J. Chem. Soc.*, 1931, 1211.
- (19) A. CHRÉTIEN et O. HOFFER, *Bull. Soc. chim.* (5), 1939, 6, 1587.
- (20) A. MITTASCH, LUCAS et NEUKIRCH, *Z. angew. Chem.*, 1928, 41, 829.
- (21) N. JEFREMOW, *Bull. Acad. Sc. Russie*, 1919, 13, 765.
- (22) R. STOLLÉ, *J. prakt. Chem.*, 1902, 66, 332.
- (23) O. HOFFER, Thèse, Strasbourg, 1937, p. 36.
- (24) R. BACH, *Z. physik. Chem.*, 1892, 9, 241.
- (25) F. M. RAOULT, *Ann. Chim. Phys.* (7), 16, 1899, 218.
- (26) F. SOMMER et K. WEISE, *Z. anorg. Chem.*, 94, 1916, 51.
- (27) CURTIUS et SCHRADER, *J. prakt. chem.*, 1894, 50, 311.

(Faculté des Sciences de Strasbourg.
Institut de Chimie. Laboratoire de Chimie Minérale.)

**N° 28. — L'hydrolyse alcaline des chlorures du soufre (S_2Cl_2 et SCl_2) en solution alcoolique ;
par Gustaf HOLST.**

(13.9.1939.)

L'hydrolyse des chlorures de soufre (Cl_2S_2 et Cl_2S) par les solutions alcooliques de HOK est examinée. Pour les concentrations d'alcool 95 et 99,5 0/0 une différence marquée fut observée. Ces résultats autorisent la conception de la formation des produits intermédiaires : $S_2O_3H_2$ et SO_3H_2 .

Comme on le sait, l'hydrolyse des chlorures de soufre Cl_2S_2 et Cl_2S , en solution aqueuse est une réaction très compliquée (1). K. A. Hofmann (2), par exemple, dans son traité de chimie minérale exprime la décomposition du monochlorure par l'eau de la manière suivante : $2 Cl_2S_2 + 2 H_2O \rightarrow SO_2 + 3 S + 4 ClH$. Cependant, Fr. Ephraïm (3) déclare qu'il est impossible de représenter l'action de l'eau sur le même chlorure par une formule de réaction simple. Les produits essentiels qui se forment sont : soufre, anhydride sulfureux et acide chlorhydrique, mais il se fait aussi divers autres corps, tels que des acides polythioniques et l'acide sulfurique. D'après le même auteur la saponification par l'hydroxyde produit des combinaisons analogues.

Si la conception classique de Carius (4) est vraie et que la première décomposition de Cl_2S_2 se fait d'après la formule : $Cl_2S_2 + 2 H_2O \rightarrow SH_2 + SO_2 + 2 ClH$, nous pouvons admettre la précipitation du soufre comme une réaction entre SH_2 et SO_2 . Donc il en est de même dans le liquide de Wackenroder. En effet, E. Noack (5) a trouvé une ressemblance parfaite, et il suppose la formation d'un produit instable, $S_2O_3H_2$.

Dans une recherche sur les propriétés chimiques des chlorures de soufre (6) j'ai aussi étudié la réaction entre ces corps et la potasse en solutions alcooliques. Les résultats ont conduit à une nouvelle méthode d'analyse d'un mélange de chlorures et de combinaisons non-réactives. J'ai fait des expériences sur les réactions indiquées d'une part dans une solution de 95 0/0 alcool éthylique et d'autre part, dans l'alcool absolu (99,5 0/0). La différence entre les deux solutions est très marquée. Dans le premier cas l'hydrolyse et la consommation de potasse sont des fonctions du temps et augmentent lentement dans l'intervalle de deux équivalents à

(1) Voir par exemple ; ABRGG, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 1927, 4, 292 et 548. — J. W. MELLOR, *A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol X, 1930, p. 634.

(2) K. A. HOFMANN, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 6^e éd. 1928, p. 634.

(3) FR. EPHRAÏM, *Anorganisch Chemie*, 5^e éd. 1934, p. 52.

(4) L. CARIUS, *Lieb. Ann.*, 1858, 106, 335.

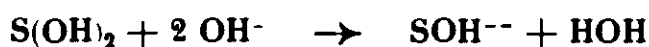
(5) E. NOACK, *Z. anor. Chem.*, 1925 146, 239.

(6) COM. G. HOLST. *Ber.*, sous presse.

presque quatre équivalents pour une molécule de chlorure. Dans l'autre cas, l'hydrolyse momentanée s'arrête à une consommation d'environ deux équivalents. Cela correspond aux réactions suivantes :



La vitesse de ces réactions est toujours trop grande pour être accessible à une mesure. Bien au contraire, l'hydrolyse des combinaisons instables, $\text{S}_2(\text{OH})_2$ et $\text{S}(\text{OH})_2$ progresse avec une très petite vitesse, et dans l'alcool absolu cette vitesse est pratiquement nulle. Ainsi — en réglant la teneur en eau — il est possible d'étudier la cinétique des réactions diverses, comme :



Voici le procédé expérimental. Une petite quantité de chlorure pur (0,20 ou 0,40 cm³ Cl_2S_2 ; 0,16 ou 0,32 cm³ Cl_2S), exactement déterminée par une micro-pipette et une balance d'analyse fut dissoute dans 50 cm³ tétrachlorure de carbone (Merck. pro analysi). Ainsi les concentrations sont d'environ 0,05 ou 0,10 mol. 5 ou 10 cm³ de ces solutions furent transvasées par une pipette dans 25 cm³ d'une solution alcoolique, environ 0,1 N HOK. Deux gouttes d'une solution alcoolique de 10/0 phénolphthaleine sont alors ajoutées au mélange de réaction. L'excédent d'alcali est déterminé aux temps fixés par titrage avec une solution aqueuse de 0,1 N ClH. Dans quelques expériences on fait usage d'une solution alcoolique d'acide succinique au lieu d'acide chlorhydrique aqueux, mais la différence est presque insensible.

Les résultats de quelques séries d'essais sont indiqués dans les tableaux 1-9 et représentés par la figure 1. La température pendant les expériences se maintient à près de 25° Celsius. Les quantités initiales de chlorure (en millimols) et de HOK (en milliéquivalents) se retrouvent en haut des tableaux. t = temps en minutes; x = milliéquivalents HOK consommés.

TABLEAU 1. TABLEAU 2. TABLEAU 3. TABLEAU 4. TABLEAU 5.

Cl ₂ S ₂ : 0,26 HOK : 2,04 Alcool : 95 0/0.		Cl ₂ S ₂ : 0,25 HOK : 2,29 Alcool : 95 0/0.		Cl ₂ S ₂ : 0,25 HOK : 2,30 Alcool : 95 0/0.		Cl ₂ S ₂ : 0,53 HOK : 2,33 Alcool : 95 0/0.		Cl ₂ S : 0,51 HOK : 2,33 Alcool : 95 0/0.	
t	x	t	x	t	x	t	x	t	x
2	0,59	2	0,56	1	0,55	1	1,17	1	1,06
5	0,67	5	0,61	5	0,60	10	1,29	5	1,12
10	0,76	10	0,69	10	0,68	20	1,34	10	1,17
15	0,83	20	0,85	13	0,71	40	1,42	15	1,31
45	0,96	30	0,95	20	0,80			30	1,40
60	1,00							45	1,48
90	1,07							60	1,53
150	1,08								

TABLEAU 6.

Cl_2S_2 : 0,26
HOK : 1,72
Alcool : 99,5 0/0.

t	x
1	0,56
5	0,57
10	0,56
20	0,57
30	0,56
40	0,58

TABLEAU 7.

Cl_2S_2 : 0,25
HOK : 2,13
Alcool : 99,5 0/0.

t	x
1	0,51
5	0,53
10	0,52
20	0,53
40	0,53

TABLEAU 8.

Cl_2S : 0,25
HOK : 2,17
Alcool : 99,5 0/0.

t	x
1	0,52
5	0,54
10	0,53
20	0,54
40	0,54

TABLEAU 9.

Cl_2S^* : 0,53
HOK : 2,15
Alcool : 99,5 0/0.

t	x
1	1,11
5	1,11
10	1,11
20	1,10
40	1,11

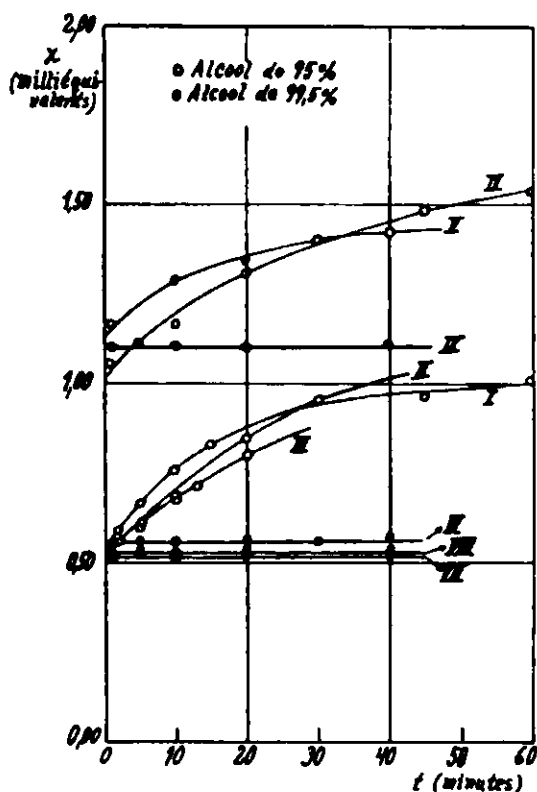


Fig. 1.

Hydrolyse des chlorures : Cl_2S_2 et Cl_2S par HOK en solutions alcooliques.
Les courbes se trouvent l'une après l'autre, conformément aux tableaux 1 à 9.

Pour mettre en évidence le calcul de x je mentionnerai comme exemple : 0,3048 g. Cl_2S_2 furent dissoutes dans 50 cm³ CCl_4 . 10 cm³ (= 0,45 millièmes) de solution + 25 cm³ 0,0839 normal HOK (= 2,10 milliéquivalents) dans l'alcool de 99,5 0/0 fut examiné par titration avec 0,1040 normal ClH depuis 10, 20, 30 et 40 minutes. La consommation de ClH (en cm³) est parfaitement constante : 11,1 ; 11,2 ; 11,1 et 11,1. Cela correspond à 1,15 milliéquivalents de ClH et une consommation de HOK = 0,95 au lieu de 0,90 calculée. On fait attention au fait que les valeurs de x dans les tableaux ci-dessus dépassent les valeurs calculées de 5 à 6 0/0.

(Institut de Chimie de l'Université de Lund, Suède.)

BIBLIOGRAPHIE

Lehrbuch der anorganischen chemie; par Dr Ernst H. RISENFELD, Franz Deuticke, éditeur, Wien.

Ce manuel de 700 pages constitue un bon ouvrage d'enseignement; il est destiné aux étudiants désireux d'acquérir un ensemble de connaissances en Chimie minérale.

Après quelques généralités sur la Chimie, son objet, ses notations, l'auteur aborde l'étude de l'eau et de ses composants. Après quoi, il passe à l'étude du système périodique des éléments, placé à la base de l'ouvrage; la classification adoptée est celle de Werner, d'où la division en 4 sections: les éléments non-métalliques, les éléments semi-métalliques, les métaux, les gaz rares.

Dans chaque section, les éléments d'un même groupe sont étudiés successivement.

La description des éléments et de leurs propriétés, pour être complète, suppose des connaissances empruntées au domaine des sciences voisines: physique, chimie physique, minéralogie, électrochimie, etc. Chaque fois que l'occasion s'en est présentée, l'auteur les a développées brièvement, qu'il s'agisse de la dissociation électrolytique, de la théorie atomique, du mécanisme des réactions, des principes de la thermodynamique, etc.

L'avantage didactique de cette méthode, dans laquelle tout exposé théorique s'appuie sur des applications concrètes, est trop évident pour qu'il soit nécessaire d'y insister.

Enfin, de brefs aperçus sur les grandes applications techniques de la Chimie minérale complètent l'ouvrage; une bibliographie comprenant une centaine de références, un Index des noms d'auteurs et un Index des matières permettent de se reporter facilement aux diverses questions traitées.

R. VIALARD.

Ergebnisse der enzymforschung (Mises au point sur la biochimie des enzymes), publié sous la direction de F. F. NORD et R. WEIDENHAGEN, vol. VIII, 1 vol., 324 p., Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., éd., Leipzig, 1939.

Le volume VIII de la Collection des mises au point sur la biochimie des enzymes dont MM. Nord et Weidenhagen dirigent la publication depuis huit années est consacré, comme les tomes précédents de la même série, à des questions d'enzymologie ayant notablement évolué au cours des dernières années. Chacun de ses onze chapitres est l'œuvre d'un biochimiste particulièrement qualifié pour l'écrire, en sorte que le choix des sujets comme celui des auteurs confère à cet ouvrage un intérêt égal à celui auquel est dû le succès des tomes précédents.

Les mises au point constituant le volume VIII sont les suivantes: I, Virus purifiés et protéines des virus (R. W. G. Wyckoff). II, Mécanisme de la fixation de l'azote dans les symbioses (P. W. Wil-

si sensible aux impuretés que chaque échantillon doit être l'objet d'une analyse spectrographique. Nos expériences montrent que de petites quantités de nickel, d'oxyde de chrome, etc., stimulent le cuivre suffisamment pour lui permettre d'hydrogéner le benzène à la pression ordinaire. Ainsi la présence de 0,01 0/0 de nickel peut catalytiquement être remarquée, et la présence de 0,4 0/0 de nickel que nous avons trouvée dans plusieurs échantillons d'oxyde de cuivre granulé de Kahlbaum et Merck permet au cuivre d'hydrogéner le benzène : 47 0/0 en 90 secondes à 225° et sous la pression atmosphérique ; mais d'autre part la présence de certaines autres impuretés telles que le plomb, sont nuisibles au catalyseur au cuivre, de telle sorte qu'il ne peut hydrogéner le benzène même sous pression superatmosphérique.

Pease et Purdum pensaient, évidemment, que le nickel et le cobalt étaient les seules impuretés possibles. Ils rapportèrent que leur catalyseur au cuivre était dépourvu de nickel et de cobalt, mais contenait une trace de fer. Ils ne donnèrent pas d'information quant à leur méthode d'analyse et à sa précision.

Afin de déterminer si le cuivre peut catalyser l'hydrogénation du benzène il a fallu tout d'abord préparer un catalyseur au cuivre pur. De nombreux échantillons d'oxyde de cuivre et des carbonates furent analysés et furent tous trouvés impurs. On obtint finalement des préparations de cuivre pur par précipitation.

Le dernier stade de la préparation du catalyseur au cuivre fut la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène. L'activité hydrogénante du catalyseur réduit fut évaluée en y faisant passer un mélange de 6 à 7 volumes d'hydrogène et un volume de benzène à 225° sous pression ordinaire et en déterminant la quantité de cyclohexane dans le produit.

D'une façon générale on prépara le catalyseur au cuivre pur par décomposition et réduction du carbonate de cuivre basique qu'on avait précipité du nitrate par le carbonate d'ammonium. Le spectroscope révéla que le cuivre réduit contenait moins de 0,005 0/0 de nickel, chrome, etc., et pas plus de 0,005 0/0 d'autres impuretés métalliques. L'électrolyse pourtant révéla la présence d'au moins 0,2 0/0 d'oxygène. Ce cuivre contenant de l'oxygène catalysa avec difficulté l'hydrogénation du benzène à la pression ordinaire et à 225° (1 0/0 d'hydrogénation pour 300 secondes de contact) mais il hydrogéna facilement le benzène à 350° sous 150 atmosphères d'hydrogène.

On prépara aussi du cuivre pur suivant la méthode d'Ipatieff et de Werchowsky (3), consistant en la réduction des ions cuivre par l'hydrogène sous pression. Le sulfate de cuivre initial fut purifié par recristallisation, suivie d'une précipitation par l'hydrogène sulfure et par conversion subséquente du sulfure en sulfate par l'acide nitrique. Le cuivre métallique préparé par précipitation à l'aide de l'hydrogène se montre cent pour cent (100.00 ± 0.05 0/0) pur à l'électrolyse ; le spectroscope montra qu'il était dépourvu également d'autres métaux que l'échantillon décrit ci-dessus. Ce cuivre n'hydrogéna pas le benzène ni à la pression ordinaire et 225° ni même à 150 atmosphères d'hydrogène à 350°.

Toutefois une préparation de cuivre obtenue en retravaillant ce cuivre inactif (solution dans de l'acide nitrique, précipitation à l'état de carbonate, décomposition et réduction) put hydrogéner le benzène sous pression superatmosphérique.

Etant donné que le cuivre pur précipité par l'hydrogène sous forme de larges micro-cristaux n'hydrogéné pas le benzène, tandis que le cuivre préparé du carbonate basique et contenant $\pm 0.30/0$ d'oxygène, et possédant, d'après les radiographies, une structure cristalline et colloïdale, hydrogéné le benzène, la question suivante se posait : l'inactivité du premier type de cuivre était-elle due à un manque de surface, ou est-ce que l'activité catalytique du second type de cuivre était due à l'effet activant de l'oxygène ou de l'eau?

Peut être cela se trouve-t-il en concordance avec l'hypothèse que j'ai émise pour expliquer la catalyse oxydante et réductrice.

M. Sabatier a suivi toute sa vie son hypothèse pour expliquer le phénomène d'hydrogénation.

Personnellement, j'ai suivi une autre hypothèse pour expliquer la déshydrogénation et l'hydrogénation; ce qui a permis de découvrir beaucoup de catalyseurs, spécialement des oxydes métalliques, qui jouent un très grand rôle dans les procédés modernes.

Le résultat final de ce procédé catalytique, l'hydrogénation du benzène en présence du cuivre, est dû aux effets combinés de plusieurs causes. Ces causes sont de deux ordres :

1) Les conditions expérimentales de la précipitation, de la réduction de l'oxyde, et de l'hydrogénation du benzène ;

2) les propriétés du catalyseur, composition chimique, développement de la structure interne, et stabilité du réseau cristallin.

Quand toutes ces conditions sont favorables, on obtient de bons résultats.

Le système cuivre-benzène-hydrogène est excellent pour l'étude des variables de la catalyse d'hydrogénation parce que le pouvoir hydrogénant intrinsèque du cuivre pour ce qui concerne le benzène est si minime que l'influence de ces variables est très sensible. Avec un catalyseur actif comme le nickel qui bien préparé peut hydrogéner le benzène quantitativement à 50 0/0 et sous pression ordinaire par un contact d'une seconde, il est plus difficile de séparer et d'évaluer les nombreuses variables qui contribuent à la catalyse de l'hydrogénation.

Hier M. le prof. Paul, dans son intéressante communication, nous a parlé de l'avantage du catalyseur Raney.

Dans mon laboratoire U. O. P., mon collaborateur, M. Corson, et moi, nous avons préparé un catalyseur avec le nickel réduit par une méthode spéciale. Ce catalyseur nous l'avons essayé en grande quantité dans l'industrie.

Comme avantage, il coûte moins cher que le catalyseur Raney. Nous l'avons employé pour l'hydrogénation de l'isooctène en isooctane. La vie de notre catalyseur est très longue.

Dans cette étude des propriétés catalytiques du cuivre, une seule variable était modifiée à un moment donné, les autres variables étant maintenues dans des conditions constantes et favorables à l'hydrogénation du benzène. De cette manière il fut possible de

déterminer les influences de chaque variable concernant la préparation et les propriétés du catalyseur de cuivre.

Ensuite sur un échantillon d'oxyde de cuivre contenant environ 0,1 0/0 de nickel nous avons étudié l'influence du temps et de la température de la réduction. La température initiale à laquelle le catalyseur au cuivre perd rapidement son activité est 350-400°.

Le pouvoir hydrogénant des catalyseurs au cuivre peut être estimé par un examen microscopique de la surface. La surface catalytiquement active a une structure spongieuse de micro-cristaux avec de nombreuses fissures entre chaque cristal. Trois types de surface inactive sont reconnaissables sous le microscope, (1) unie, compacte, et sans facettes de cristal, (2) composée de particules, unies rondes, (3) constituée par de grands micro-cristaux.

L'application de la méthode d'émanation radio-active nous permet d'établir le rapport entre le pouvoir émanant (et par conséquent la surface) du catalyseur de cuivre et l'activité hydrogénante.

On trouva qu'un catalyseur au cuivre contenant 3,5 0/0 d'oxyde de chrome et dont l'activité hydrogénante relative était 28 à 90 secondes avait 39 fois autant de pouvoir émanant qu'une préparation de cuivre pur dont l'activité hydrogénante relative était 0. La perte d'activité catalytique causée par une température de 700° était accompagnée par une perte de pouvoir émanant analogue.

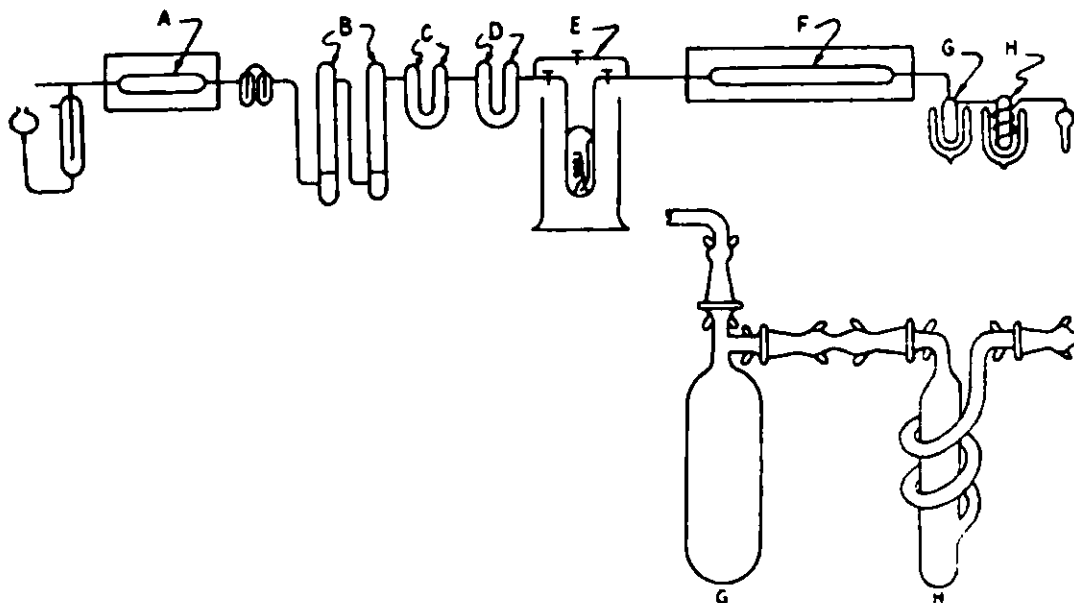
Préparation du cuivre pur à partir du sulfate de cuivre par l'hydrogène sous pression.

On a précipité le cuivre pur de la manière suivante : On a mis dans la bombe Ipatieff, d'une capacité de 3515 cm³ muni d'un vase de verre, 850 cm³ d'eau distillée, 125 g. de sulfate de cuivre pentahydraté, 4 g. d'acide sulfurique concentré (96 0/0) sous une pression 50 kg/cm² d'hydrogène. On a fait tourner la bombe pendant 12 heures à une température de 150°. Le rendement en cuivre métallique était de 28 g. 8. Le filtre était tout d'abord incolore mais il devint bleu du fait de l'oxydation d'ions cuivreux en ions cuivriques. On a lavé la mousse cuivrique avec de l'eau et finalement avec de l'alcool.

Réduction de l'oxyde de cuivre.

Le dernier stade de la préparation du catalyseur au cuivre fut la réduction de l'oxyde de cuivre dans un courant d'hydrogène. On purifia l'hydrogène en le faisant passer à 550° (Plan 1) au travers d'une toile de cuivre (A) suivie de chlorure de calcium anhydre (B), d'ascarite (C) et d'anhydrone (D). L'oxyde de cuivre (66 g. 8) entassé dans un tube de verre (F. 14 mm. de diamètre intérieur) fut maintenu en place par des tampons de laine de verre. La réduction de l'oxyde préparé à partir du carbonate précipité dura 20 heures à 225° ou 150° ou 90 heures à 100°. On obtint une réduction de 99,3-99,8 0/0 avec l'oxyde granulé de Kahlbaum qui probablement avait été calciné; la période de réduction dura 20 heures à 225 degrés. La vitesse témoin de l'hydrogène (mesurée à la tem-

pérature ordinaire) fut de $2000 \text{ cm}^3/\text{hr}/66,8 \text{ g. d'oxyde de cuivre}$. L'espace vide du catalyseur réduit fut évalué après l'hydrogénation en ajoutant de l'eau dans un tube chargé de catalyseur.



Appareil pour déterminer l'activité d'un cuivre catalytique.

Hydrogénation à pression superatmosphérique.

20 g. de cuivre réduit et 50 cm^3 de benzène furent placés dans le vase de verre d'une bombe d'une capacité de 850 cm^3 , animée d'un mouvement de rotation. Le vase de verre était fermé d'un bouchon de verre muni d'un tube capillaire. La bombe tourna pendant 12 heures à 350° à une pression initiale d'hydrogène de 100 kg. par cm^2 . L'importance de l'hydrogénation fut estimée par l'indice de réfraction du produit liquide.

Hydrogénation à la pression ordinaire.

On fit passer un mélange de benzène et de 6 à 7 volumes d'hydrogène sur le catalyseur à pression atmosphérique et à 225° . Les temps de contact employés avec les catalyseurs purs (inactifs) varièrent de 80 à 440 secondes. Les activités des catalyseurs impurs (actifs) furent comparés d'après leur action durant 90 sec. de contact qui fut estimée par interpolation. On lit quatre essais (de 4 à 7 heures chacun, selon la vitesse du gaz) avec chaque catalyseur. Une répétition des conditions originales démontra que l'activité se maintenait constante durant des périodes de temps même plus longues que les périodes de l'essai. On obtint un mélange d'hydrogène et de benzène en faisant barboter l'hydrogène au travers du benzène contenu dans une bouteille munie d'un tube spirale (6), le rapport de l'hydrogène au benzène était calculé d'après la tension de vapeur du benzène. L'expérience montra que ce calcul était justifié d'autant plus que les rapports obtenus

dans quatre expériences changèrent de 5,18 à 5,35 (moyenne de 5,25) comparés à leur valeur théorique de 5,33.

On recueillit le catalysat liquide dans deux (ou trois) récipients refroidis par de l'anhydride carbonique-trichloréthylène et quelquefois on recueillit aussi le gaz. Le système de récipients (figure 1 ; G et H) et la technique employés furent copiés d'après la description de Baxter et Hale (7). Dans le premier récipient on rassembla environ 98,9 0/0 du liquide produit dans le second 0,8 0/0 et dans le troisième 0,3 0/0.

Analyse du produit d'hydrogénation.

La composition du catalysat liquide — mélange de benzène et de cyclohexane — fut déterminée par l'indice de réfraction. Le benzène et le cyclohexane employés pour établir la courbe de l'indice de réfraction en fonction de la composition étaient à l'origine de qualité chimiquement purs et furent encore purifiés. On établit la courbe d'après les données suivantes (9).

TABLEAU I.

Composition et indices de réfraction des mélanges de benzène et de cyclohexane.

Poids benzène	0/0 cyclohexane	n_D^{20}
0,00	100,00	1,4266
20,13	79,87	1,4390
40,10	59,90	1,4510
59,78	40,22	1,4635
79,89	20,11	1,4824
100,00	0,00	1,5012

Méthode de calcul.

On calcula le temps de contact à la température et sous la pression de l'expérience de la façon suivante. Le temps de contact en secondes était l'espace vide divisé par la vitesse du gaz par seconde. Le volume du gaz était la somme des volumes du benzène et du cyclohexane augmenté de la moyenne du volume d'hydrogène entrant et sortant. Un calcul type est illustré par le tableau II (page suivante).

Hydrogénation du benzène avec catalyseurs au cuivre. Hydrogénation à pression ordinaire et à 225°.

Le cuivre préparé en réduisant l'oxyde de cuivre (qui contenait 0,1 0/0 de nickel), pendant une durée de 20 heures à 225°, a hydrogéné le benzène : à raison 47 0/0 en 90 secondes.

Les catalyseurs au cuivre pur (Tableau III 1-8) préparés avec des précipités d'hydroxydes et des carbonates, libres de tout autre métal, mais contenant 0,2 0/0 d'oxygène, montrèrent une moyenne

TABLEAU II.

Calcul type.	
Temps d'essai.....	4,0
Excès de pression à l'entrée, cm. d'eau.....	11,7
Température du benzène (degrés centigrades).....	27,3
Tension de vapeur du benzène à 27°,3 C, mm. de Hg.....	103
Baromètre (corrigé) mm. de Hg.....	741
Pression moyenne dans l'appareil, mm. de Hg.....	745
Rapport des volumes hydrogène-benzène.....	6,1
Catalysat liquide.	
Grammes.....	1,200
n_D^{20}	1,4870
Composition en poids, 83 0/0 benzène, 15 0/0 cyclohexane.	
Benzène, g.....	1,02
Cyclohexane, g.....	0,18
Volumes gazeux à 225° et 745 mm., cm ³ .	
Benzène + cyclohexane.....	635
Hydrogène d'entrée.....	3870
Hydrogène de sortie.....	3600
Hydrogène (moyenne).....	3735
Benzène + cyclohexane + hydrogène (moyenne).....	4370
Cm ³ de gaz (225°, 745 mm.) par seconde.....	0,304
Temps de contact en secondes (espace vide, 19,2 cm ³).....	63

d'hydrogénation de 1 0/0 durant un temps de contact de 240 à 440 secondes. Les préparations 5 et 6 furent réduites à des températures spécialement basses (100° à 150°, respectivement) afin d'éviter la destruction de l'activité par la chaleur.

Les catalyseurs au cuivre pur (Tableau III, 9-10), obtenus en larges micro-cristaux par la réduction des ions cuivre par l'hydrogène sous pression, n'hydrogénèrent pas le benzène durant un temps de contact atteignant même 310 secondes.

Des boules de verres étant substituées au catalyseur au cuivre, le liquide obtenu fut du benzène intact (avec un temps de contact de 100 à 300 secondes).

Hydrogénation à la pression superatmosphérique et à 350°.

Le cuivre préparé avec de l'oxyde de cuivre Kahlbaum hydrogéné le benzène quantitativement dans une bombe à parois de verre en 12 heures à 350° sous une pression initiale de 100 kg/cm² d'hydrogène.

Les catalyseurs au cuivre pur (Tableau III, 1-8), préparés avec des précipités de carbonates ou d'hydroxydes, hydrogénèrent le benzène à raison de 70 à 97 0/0 dans des conditions analogues sous pression.

Les catalyseurs au cuivre pur (Tableau III, 9-10), obtenus par la réduction des ions cuivre sous pression, ne purent hydrogéner le benzène en 12 heures à 350° sous une pression initiale d'hydrogène de 100 kg/cm².

Des expériences avec du benzène sans cuivre prouvèrent que cet ensemble était complètement non catalytique dans les conditions de l'expérience.

TABLEAU III.

Hydrogénation du benzène avec catalyseur au cuivre pur (a)
sous pression atmosphérique.

No précipitant	Conditions de réduction Heures	Hydrogénation du benzène (0/0) à différents temps de contact (C. T.)				
		T. C. °	C. T.	0/0	C. T.	0/0
1 HONH_2	20	200	150	0	200	1
2 HONH_2	20	225	110	0	260	0
3 HONH_2	20	225	130	0	240	0
4 HOK	20	225	160	0	440	1
5 $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$	90	100	80	0	320	2
6 $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$	20	150	110	0	270	2
7 $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$	20	200	110	0	240	0
8 $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$	20	225	130	0	340	1
9 H_2	—	—	130	0	290	0
10 H_2	—	—	150	0	310	0

a) L'examen spectroscopique montra que ces catalyseurs contenaient moins de 0,005 0/0 de nickel, cobalt, chrome, plomb, zinc et probablement pas plus de 0,001 0/0 d'aluminium, silicium, fer, calcium ou magnésium. On trouva à l'électrolyse que les catalyseurs préparés avec des hydroxydes et des carbonates avaient $99,70 \pm 0,05$ 0/0 de cuivre, des précautions furent prises pour éviter le contact de l'air avant et durant la pesée. Le cuivre précipité par l'hydrogène sous pression était $100,00 \pm 0,05$ 0/0 pur à l'électrolyse. Le catalyseur N° 4 contenait une quantité indéterminée de potassium.

Descriptions des expériences.

Préparation et épreuves des catalyseurs au cuivre.

Nous avons préparé nos premiers catalyseurs au cuivre par la réduction d'oxydes de cuivre et de carbonates de cuivre chimiquement purs, et ils purent hydrogéner 30 à 50 0/0 de benzène à la pression ordinaire dans un temps de contact de 90 secondes. Toutefois ces catalyseurs au cuivre contenaient de petites quantités d'autres métaux, parfois jusqu'à 0,2 0/0 et le nickel était l'impureté promotrice la plus commune.

Préparation d'un catalyseur au cuivre avec des carbonate et hydroxyde basiques.

D'une façon générale on obtint la précipitation avec du carbonate ou hydroxyde d'ammonium, le premier étant préférable. On lava une fois le précipité, et le résidu de nitrate d'ammonium fut éliminé par chauffage. On essaya aussi l'hydroxyde de potassium mais il fut difficile de laver le nitrate de potassium et de sodium.

Au cours d'une préparation type on dissolva 2 mol. g. de nitrate de cuivre dans 4000 cm³ d'eau chaude. A cette solution on ajouta

tout en remuant une solution chaude, filtrée, de 2 mol. g. de carbonate d'ammonium dans 4000 cm³ d'eau. Ayant laissé reposer la solution pendant une heure on la filtra. On lava le précipité sur un filtre Buchner avec 500 cm³ d'eau et on le remit dans la fiole en la mélangeant avec 16000 cm³ d'eau chaude pendant 15 minutes. On filtra la solution après l'avoir laissé reposer pendant une heure.

Les réactifs étaient les plus purs qu'il était possible d'obtenir et on vérifia la pureté, aussi bien que celle du catalyseur final. Chaque ustensile était lavé avec de l'acide nitrique et rincé dans de l'eau distillée avant usage.

On sécha le précipité pendant 36 heures à une température de 180 à 190° dans une capsule de porcelaine recouverte d'une plaque de verre.

La poudre sèche, légère et noire fut pressée en une mince tablette (d'environ 1,5 mm. d'épaisseur) dans une presse hydraulique à une pression d'environ 2 tonnes par cm². Avec un couteau d'acier la tablette fut divisée en granulés. On chauffa les granulés dans un courant d'azote pendant 20 heures à 400° et l'oxyde fut réduit par l'hydrogène.

*Influence de la température, du temps et des conditions
de réduction de l'oxyde de cuivre sur l'activité hydrogénante
du catalyseur réduit.*

L'étude était faite avec des grains d'oxyde de cuivre d'un diamètre voisin de 3,5 mm. (Kahlbaum-Schering, pour anal.). L'activité hydrogénante de cette matière provenait de la présence de 0,1 0/0 de nickel.

On réduisit l'oxyde à différentes températures (150°, 200°, 225°, 300°, 350° et 400°) et durant un temps variable (20 à 120 heures). Le débit d'hydrogène était 2000 cm³ par heure (mesuré à la température ambiante), de cette manière il faudrait environ 10 heures pour réduire l'oxyde si l'hydrogène était complètement utilisé. La quantité d'eau produite par la réduction de 66,8 g. d'oxyde était 14,90 g. comparée avec les 15,12 g. théoriques d'oxyde cuivrique. L'eau fut recueillie dans deux récipients, l'un refroidi à la glace et vide, l'autre rempli d'anhydron.

L'activité catalytique du catalyseur réduit fut mesuré par rapport à son affinité d'hydrogéner le benzène à 225° et à pression ordinaire durant un temps de contact de 90 secondes. La figure 2 montre l'effet du temps et de la température de réduction sur l'activité catalytique.

Pease et Purdum préparèrent leur catalyseur en réduisant des grains d'oxyde de cuivre (la source n'étant pas indiquée) par l'hydrogène pendant environ 50 heures à 150° suivi par 50 heures à 200° et finalement plusieurs heures à 300°. Ils ne donnèrent aucune indication que ces chiffres correspondaient à l'optima. Suivant nos propres expériences il est évident qu'une température faible de réduction (de 200° à 400°) est favorable à l'activité catalytique,

et que le chauffage prolongé (120 heures) dans l'hydrogène à 200 et 225° a peu ou pas d'effet nuisible sur l'activité. D'autre part le chauffage continu dans l'hydrogène à 300 et 350° diminue sûrement l'activité, et à 400° le catalyseur a autant perdu de son activité pendant 20 heures que pendant 120 heures. Vingt heures à 400° sont plus nuisibles que 120 heures à 350°.

Jusqu'à maintenant, il nous a été impossible de découvrir le réel changement physique de la surface du catalyseur, qui est causé par la température et qui est responsable de la perte d'activité (10).

Influence de la vitesse de l'hydrogène.

L'activité dépend aussi du débit de l'hydrogène durant la réduction de l'oxyde. L'augmentation du débit d'hydrogène de 3.5 fois diminue l'activité de plus de moitié. Un échantillon de 66 g. de grains d'oxyde de cuivre Kahlbaum fut réduit à 225° (température du four) pendant 3 heures dans un courant d'hydrogène de 7000 cm³ par heure (3,5 fois le débit habituel). La quantité d'eau produite était de 14 g. par comparaison avec 14 g. 90 pour la réduction habituelle (225° vingt heures, 2000 cm³ d'hydrogène par heure). Le catalyseur réduit hydrogéné le benzène 20 0/0 comparé à 47 0/0 alors que le débit d'hydrogène durant la réduction de l'oxyde était de 2000 cm³ par heure. On pourrait s'attendre à ce qu'une lente réduction avec de l'hydrogène dilué soit avantageuse. Mais une réduction lente (67 heures à 225°) avec un mélange d'un volume d'hydrogène plus trois volumes d'azote (le débit combiné des gaz, 2000 cm³/h/66 g. CuO) a donné la même activité que la réduction avec l'hydrogène seul (2000 cm³/h.).

Irréversibilité de la désactivation par la chaleur.

Dans la préparation des catalyseurs pour catalyses hétérogènes il est important que la température n'excède par une certaine valeur, sans quoi l'activité catalytique diminue. L'effet est irréversible.

On ne rétablit pas l'activité en diminuant la température. Dans certains cas un catalyseur peut être réactivé par oxydation et réduction alternées, mais cela n'est pas toujours facile comme le démontrent les exemples suivants :

L'oxyde de cuivre Kahlbaum (66 g. 8) fut réduit à 400° pendant 20 heures, 14 g. 16 d'eau étant produits. Le catalyseur hydrogéné le benzène à raison de 18 0/0. Le catalyseur fut alors oxydé dans un courant d'air. La température fut poussée de 225 à 400° durant quatre heures et maintenue à 400° durant vingt heures. La température fut alors abaissée à 225° (dans un courant d'azote) et le catalyseur fut réduit à cette température pendant vingt heures, 5 g. 46 d'eau étant produits. Le catalyseur qui en résulta, hydrogéné 22 0/0 de benzène. Autrement dit, l'influence de l'oxydation suivie par la réduction n'était pas très utile.

Un essai infructueux fut tenté pour obtenir un catalyseur capable d'hydrogéner le benzène par une oxydation et une réduction

alternées de lll de cuivre oxydé. Au microscope ce lll oxydé montra une surface fondue. Ce lli de cuivre oxydé (Merck) lut réduit pendant vingt heures dans l'hydrogène à 225° et oxydé pendant vingt heures dans de l'air à 400°. Environ 15 0/0 de cuivre lut oxydé. L'oxydation et la réduction alternées furent répétées six fois. On prit soin que la température de l'oxyde soit toujours abaissée à 225° avant de commencer la réduction. Le benzène ne fut pas hydrogéné par cette matière. Le catalyseur final contenait 99,6 0/0 de cuivre.

Instabilité envers la température de la surface catalytique du cuivre.

Une température basse est un facteur essentiel pour obtenir un catalyseur actif par la réduction de l'oxyde de cuivre; par exemple, 225° est bien préférable aux autres températures. Une explication évidente est que le dégagement de chaleur résultant de la réaction exothermique de réduction, lorsque le niveau de la température initiale est élevé (400° par exemple est suffisant pour nuire à la surface catalytique). Mais l'exothermicité seule ne peut être responsable des différences extrêmes entre la réduction à la température de 225° et celle à 400°, attendu que la découverte de Pease et Taylor prouve que cette réduction est autocatalytique et localisée à l'interface de l'oxyde de cuivre. Il est évident d'après les chiffres fournis dans le Tableau IV que la quantité de chaleur libérée à 225° peut élever la température du cuivre au point de fusion. Aux deux températures, il y a un excès de chaleur disponible pour la destruction de la surface catalytique. La grande variation dans les activités catalytiques obtenues à ces deux niveaux de température n'est pas comparable à la petite différence de l'effet exothermique.

TABLEAU IV.

Exothermicité de la réduction de l'oxyde de cuivre à 225° et 400°.

Réaction	Cal/g. mol. à 225°	Cal/g. mol. à 400°
$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \dots$	+ 23,1	+ 23,1
$\text{Cu}_{225} \rightarrow \text{Cu}_{1000} \dots \dots \dots$	- 5,78	
$\text{Cu}_{400} \rightarrow \text{Cu}_{1000} \dots \dots \dots$		- 4,61

La diminution de l'intensité du phénomène exothermique durant la réduction n'eut pas d'effet sur l'activité du catalyseur. Par exemple, la réduction de l'oxyde de cuivre à 400° avec l'hydrogène dilué par 3 volumes d'azote, le débit combiné de gaz étant égal au débit ordinaire de l'hydrogène (2000 cm³/h. 66,8 g. d'oxyde) n'empêche pas la destruction de la surface catalytique. La même désactivation fut obtenue quand un catalyseur actif (réduit à 225° : activité 47 0/0) fut chauffé pendant 10 heures dans de l'azote à 400°. Par conséquent la perte de l'activité est avant tout due aux changements qui ont lieu dans la zone de température comprise entre 225° et 400°.

Rapport entre la structure physique et l'activité catalytique.

Le but était d'établir la corrélation du catalyseur de cuivre avec sa structure physique. La surface extérieure fut examinée au microscope, et la structure interne fut étudiée par la méthode d'émanation.

Etude microscopique.

L'échantillon de grains d'oxyde de cuivre Kahlbaum était un mélange d'à peu près 10 parties de granulés ternes et d'une partie de granulés avec des points brillants. Ces deux variétés furent séparées à l'œil nu, réduites et essayées séparément. Toutes deux avaient la même activité hydrogénante vis-à-vis du benzène : 47 0/0 à la pression ordinaire et 225° en 90 secondes de temps de contact.

Mais quand les grains d'oxyde furent séparés au microscope en deux groupes suivant la porosité de la surface, et furent tous deux réduits et examinés séparément, on trouva que l'activité de la surface compacte était seulement 8 0/0, tandis que l'activité de la surface non compacte était 60 0/0.

Une sélection plus soignée au microscope permit de ramasser des grains sans aucune activité. D'autre part on put séparer des particules exceptionnellement poreuses, qui, après réduction dans l'hydrogène à 225°, hydrogénèrent le benzène : 90 0/0 en 90 secondes à 225° et sous pression atmosphérique.

Le mélange originel d'oxyde de cuivre étant réduit dans de l'hydrogène à 225° donna un mélange composé de parties égales de particules de couleur saumon et de particules brun rouge. Les particules couleur saumon avaient une surface compacte polie, et leur activité était 16 0/0. Les particules rouge-brun avaient une surface poreuse et leur activité était 58 0/0.

D'une façon générale, grâce à l'examen microscopique de catalyseurs au cuivre réduit préparés par différentes méthodes, on peut distinguer trois types de surface inactive et un seul type de surface active.

Surfaces inactives.

Le premier type est uni, compact, non poreux, et sans cristaux à facettes. Cette surface est due à la réduction à haute température d'oxyde de cuivre, les facettes ayant fondu.

Le second type est semblable au premier en ce que la surface est compacte sans facettes visibles au microscope. Il est composé de particules rondes, unies, la fusion n'ayant pas atteint le même degré que dans le premier type. Il y a aussi une autre surface inactive de ce second type qui est poreuse. Un examen aux rayons X, démontra que cette structure consiste en agglomérats de cuivre dispersés.

La troisième surface inactive était complètement différente des deux autres. Elle est faite de cristaux de cuivre, bien formés méso-

rant de 0,05 mm. à 0,5 mm. de long. Ce type de surface est dû à la réduction des ions cuivre par l'hydrogène sous pression.

Surface active.

La surface catalytiquement active a une structure spongieuse en micro-cristaux avec de nombreuses fissures entre les cristaux individuels. Au microscope elle a l'apparence d'une pile de briques jaunes espacées.

L'activité des catalyseurs mixtes.

Nous avons étudié les différents types de catalyseurs binaires contenant du cuivre, mais pour le moment nous parlerons seulement des catalyseurs contenant du cuivre et de l'oxyde de chrome. On les prépara par la coprécipitation de carbonate de cuivre basique et d'hydroxyde de chrome à partir des nitrates, en employant le carbonate d'ammonium comme agent précipitant. L'absence de nickel et de cobalt fut confirmée spectroscopiquement, et la proportion d'oxyde de chrome fut déterminée par l'analyse. On mesura l'activité par l'aptitude d'hydrogéner le benzène et l'isopentène.

Sabatier a dit que le cuivre pouvait hydrogéner les oléfines contenant le groupe $=CH_2$, mais nous avons trouvé que le cuivre pur hydrogène facilement le triméthyléthylène, sous pression ordinaire ou superatmosphérique.

L'effet de petites quantités d'oxyde de chrome est remarquable. Le cuivre pur hydrogène l'isopentène : 50 0/0 en 10 secondes à la pression ordinaire et à 225°, tandis que le cuivre contenant 0,1 0/0 d'oxyde de chrome accomplit la même hydrogénation à 75°. Autrement dit, la présence de 0,1 0/0 d'oxyde de chrome diminue la température d'hydrogénation de 150°.

Application de la méthode d'émanation pour déterminer le rapport entre la surface et l'activité catalytique.

Durant ces dernières années la méthode d'émanation a été reconnue comme fournissant un moyen de mesurer la surface totale des solides. Cette méthode consiste à incorporer du radium ou radiothorium dans le solide étudié, et à mesurer la vitesse de dégagement de l'émanation. Connaissant la vitesse de dégagement des particules individuelles, il est possible de calculer la surface totale (12).

La quantité de substance radio-active était si petite (10^{-9} g. de radium/g. de cuivre) qu'elle n'avait aucun effet sur l'activité catalytique du cuivre — ceci fut démontré par des expériences spéciales.

Rapport entre le pouvoir émanant, l'activité du catalyseur et la pureté du catalyseur.

Le carbonate de cuivre basique, avec ou sans hydroxyde de chrome, fut précipité en présence d'une quantité connue d'un mé-

lange de radium et de radio-thorium. Connaissant la quantité de matière radio-active perdue dans le filtrat, on calcula la quantité absorbée par le précipité.

Quand le thorium X atteint un niveau d'équilibre avec le radio-thorium, on mesure la vitesse d'échappement du thorium. Le pouvoir émanant fut calculé d'après la proportion d'émanation émise et d'émanation formée durant le temps indiqué.

Le carbonate de cuivre basique fut précipité dans une solution contenant du radio-thorium. Le précipité fut séché, décomposé, et réduit en 26 heures à 225°.

Bien que la diminution de l'activité hydrogénante à 400° causée par le chauffage soit apparemment accompagnée par une perte parallèle de surface mesurée par le pouvoir émanant, on ne doit pas faire une comparaison directe (1), parce que le cuivre pur est inactif lui-même et (2) parce qu'une température de 700° était nécessaire pour obtenir la diminution du pouvoir émanant indiquée ci-dessus.

Il est très intéressant de noter que si on chauffe le catalyseur à une température de 400° C., sa surface active ne change pas du tout, mais son activité diminue très fortement. Il faut chauffer le catalyseur — le cuivre réduit — jusqu'à 700° C. pour diminuer sa surface active.

On peut voir l'effet de la température sur ce tableau :

TABLEAU VI.

Effet de la température sur le pouvoir émanant du catalyseur du cuivre (mesuré dans un courant d'hydrogène).

Premier chauffage			Second chauffage		
Temp. °C	Electromètre décharge div./min.	Pouvoir émanant relatif	Temp. °C	Electromètre décharge div./min.	Pouvoir émanant relatif
25	0,13	1,0	25	0,02	0,13
225	0,54	4,2	400	0,19	1,5
325	0,70	5,4	600	0,73	3,6
400	0,84	6,5			
700	0,66	5,2			

Le catalyseur fut chauffé à une température de 700°, refroidi, réchauffé à nouveau à 600°, son pouvoir émanant étant mesuré en même temps. Il est évident d'après le tableau VI que le pouvoir émanant du catalyseur au cuivre était seulement un quart aussi grand dans la seconde période de chauffage que dans la première.

Activité du catalyseur au cuivre pour l'hydrogénation du benzène.

On fit une étude préliminaire pour découvrir la relation entre l'activité catalytique de ces catalyseurs au cuivre et leur pouvoir émanant. On incorpora du radium dans les catalyseurs en les précipitant en présence d'une solution de radium et on mesura la vitesse de dégagement de l'émanation et l'activité catalytique.

TABLEAU VIII.

Le catalyseur contient approximativement 0,002 0/0 au moins de nickel. Sa surface a été agrandie par l'incorporation de l'oxyde de chrome. La surface catalytique a été déterminée par la méthode d'émanation.

Composition du catalyseur	Cu	0,1 0/0 Cr_2O_3	3,5 0/0 Cr_2O_3
Pouvoir émanant absolu.....	0,26 0/0	1,81 0/0	2,66 0/0
ou en 0/0 de cuivre catalytique pur.	100 0/0	696 0/0	1022 0/0
Surface.....	0,036 m^2/g .	0,24 m^2/g .	0,36 m^2/g .
Activité catalytique pour l'hydrogéné- nation du benzène.....	0,0 0/0	14 0/0	19 0/0

Résumé.

1. Les activités hydrogénantes de plusieurs préparations de cuivre ont été comparées sur la base de leur composition chimique, de leur condition de réduction, et de leur structure physique, cette dernière étant déterminée par examen microscopique et par la méthode d'émanation.

2. L'activité hydrogénante du cuivre dépend beaucoup de traces d'impuretés présentes, particulièrement du nickel.

3. Le cuivre préparé à partir de l'oxyde de cuivre, contenant 0,1 0/0 d'oxyde de nickel, hydrogène facilement le benzène à 225° à la pression ordinaire.

4. Le cuivre pur préparé à partir de l'hydroxyde ou du carbonate précipité, et ne contenant pas moins de 0,2 0/0 d'oxygène, hydrogène facilement le benzène à une pression superatmosphérique, mais seulement d'une manière faible à la pression atmosphérique.

5. Le cuivre pur obtenu par la réduction des ions cuivre par l'hydrogène sous pression et se présentant sous forme de larges microcristaux (0,05-0,5 mm.) ne catalyse pas l'hydrogénation du benzène à pression atmosphérique, ainsi qu'à la pression superatmosphérique.

6. La présence de 3,5 0/0 d'oxyde de chrome augmente l'activité catalytique du cuivre, et augmente sa surface, mesurée par la méthode d'émanation.

7. Le point initial de température où le catalyseur au cuivre perd rapidement son activité hydrogénante est 350-400°.

8. L'effet désactivant de la température est accompagné par une perte de surface, démontrée par le pouvoir émanant.

LE NICKEL DE RANEY

Conférence faite devant la Société chimique de France,
à l'Assemblée Annuelle le 24 Mai 1939,

par

M. le Professeur PAUL

Monsieur le Président,
Mesdames,
Messieurs,

Depuis la découverte des propriétés catalytiques du nickel, des efforts considérables ont été accomplis en vue de perfectionner soit la technique de l'hydrogénation, soit le catalyseur lui-même. C'est ainsi que dans nos laboratoires, l'hydrogénation en phase gazeuse a fait place peu à peu à l'hydrogénation en phase liquide, permettant de mieux suivre la marche de la réaction ; et le désir d'appliquer cette méthode à des molécules fragiles a fait rechercher des catalyseurs possédant une grande activité à basse température.

Certains chercheurs se sont efforcés d'améliorer le nickel de Sabatier et Senderens en modifiant les conditions de la préparation ou de la réduction de l'oxyde de nickel : des résultats remarquables ont été obtenus dans ce sens par Brochet (1), Taylor (2), Adkins (3)... On a décrit aussi des nickels catalytiques obtenus par voie électrolytique (4), par décomposition du nickel-carbonyle (5), par broyage mécanique du métal (6) ou encore par action des organomagnésiens sur le chlorure de nickel (7). Tous ces catalyseurs sont constitués par du nickel sensiblement pur, renfermant seulement des quantités variables d'hydrogène : si dans certains cas leur activité ou leur robustesse sont supérieures à celle du nickel classique, il n'apparaît pas que leur mode d'action en soit très différent.

Beaucoup plus curieuses au contraire sont les propriétés des catalyseurs obtenus en associant au nickel une ou plusieurs substances étrangères : bien que le rôle de ces « promoteurs » ou de ces « supports » ne soit pas toujours facile à interpréter, leur influence est souvent considérable. Parmi ces catalyseurs complexes, le « nickel de Raney » est certainement le plus employé aujourd'hui au laboratoire, et comme nous allons le voir, ses qualités justifient amplement la faveur dont il jouit.

C'est en 1924, qu'un ingénieur de la « Lookout Oil and Refining Company », Murray Raney, fit breveter une nouvelle méthode de préparation des formes actives du nickel, du cobalt, du fer et du

enivre, à partir des alliages de ces métaux avec l'aluminium ou le silicium (8), (9), (10).

A la lecture des différents brevets, on n'a pas l'impression que leur auteur ait eu en vue de présenter autre chose qu'une technique originale ; c'est au professeur Homer Adkins, de l'Université de Wisconsin, et à ses collaborateurs, que revient tout le mérite d'avoir montré l'activité particulière du nickel de Raney dans l'hydrogénation des liaisons multiples et c'est aux chimistes français qui, dès 1933, se sont attachés à l'étude de ce catalyseur que nous devons la plupart de nos connaissances sur son pouvoir sélectif, et sur son caractère d'agent de transfert des atomes d'hydrogène.

PREMIÈRE PARTIE.

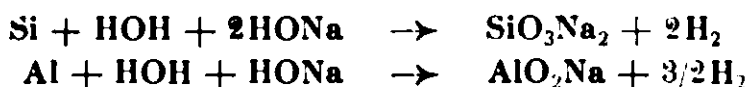
Préparation et propriétés du catalyseur.

A. Préparation du nickel de Raney.

Les catalyseurs décrits par Raney se divisent en deux catégories :

1° En attaquant l'alliage nickel-aluminium (ou silicium) par l'eau bouillante, additionnée ou non de saccharose, par la vapeur d'eau surchauffée, ou par le carbonate de sodium, l'aluminium et le silicium passent à l'état d'alumine et de silice ; ces oxydes demeurent avec le nickel actif, auquel ils servent de support ; toutefois, une partie du nickel s'étant oxydée au cours du traitement, il est indispensable de procéder à une réduction dans un courant d'hydrogène. De tels catalyseurs (*) ne semblent pas avoir été très utilisés jusqu'ici.

2° Au contraire, en employant un hydroxyde alcalin comme agent de désintégration, le silicium et l'aluminium, s'éliminent à l'état de silicate et d'aluminate solubles :



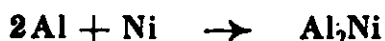
C'est le résidu métallique de cette attaque qui constitue ce qu'on appelle le « nickel de Raney » ; la réaction se faisant à température assez basse, le nickel n'est plus oxydé et aucune réduction n'est nécessaire.

En fait tous les catalyseurs dont il sera question dans le cours de cet exposé appartiennent à cette dernière catégorie, et proviennent surtout des alliages nickel-aluminium, moins coûteux, et s'attaquant quatre fois plus rapidement que les alliages nickel-silicium.

a) *L'alliage nickel-aluminium.* — Le diagramme de ces alliages,

(*) Ces catalyseurs se rapprochent beaucoup des « foraminates » de Jenness (*U. S. Patent*, 1933, 1.937.489) utilisés dans l'hydrogénation des huiles.

établi par Gwyer (11), révèle l'existence de combinaisons AlNi (68,4 0/0 Ni), Al_2Ni (51,9 0/0 Ni) et Al_3Ni (41,9 0/0 Ni). Les alliages utilisés par Raney correspondaient sensiblement à la combinaison Al_2Ni , et sont faciles à préparer; la réaction



se produit en effet dès 1200° et dégage suffisamment de chaleur pour entraîner la fusion complète du produit (P. F. de AlNi : 1400°). La combinaison Al_3Ni , fusible à 1130° , est encore plus facile à obtenir (12). Les alliages à 30 0/0 de nickel s'obtiennent commodément par aluminothermie.

Pour la préparation du catalyseur, on peut utiliser tous les alliages titrant moins de 52 0/0 de nickel; au-dessus de cette teneur une partie du nickel se trouvera à l'état de Al_3Ni , inattaquable par les solutions alcalines (13), et ne sera donc plus utilisable. La composition de l'alliage ne semble pas en effet avoir d'influence sur l'activité du produit final (12), (14). La trempe paraît également sans effet (7).

Toutefois, il est certainement plus avantageux de traiter les alliages à 48-52 0/0 de Ni. Ce sont les plus faciles à pulvériser (certains se réduisent spontanément en poussière), et pour un poids donné de catalyseur, ils occasionnent une moindre dépense d'aluminium; leur attaque est aussi plus facile à conduire.

b) *L'attaque alcaline.* — Le mode opératoire décrit par Adkins et Covert (15) a été repris ultérieurement avec quelques modifications (12); l'alliage finement pulvérisé (250 g.) est projeté par petites portions dans la solution d'hydroxyde de sodium (250 g. HONa pour 1000 cm^3 d'eau) contenue dans un bécber de 3 litres et refroidie par de la glace. L'addition terminée, on chauffe sans dépasser $100\text{--}110^\circ$ jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène ait pratiquement cessé (1 heure environ). On décante alors la solution d'aluminate, qu'on remplace par un égal volume de solution alcaline fraîche. Le tout est alors chauffé pendant encore une heure ou deux, après quoi le nickel est lavé à grande eau par décantation d'abord, puis sur un entonnoir de Buchner. Lorsque le liquide de lavage est presque neutre, on lave plusieurs fois à l'alcool absolu. Le catalyseur se conserve très longtemps dans des flacons complètement remplis d'alcool.

Il importe de faire remarquer que les temps de chauffage mentionnés plus haut sont relatifs à des alliages à 45-50 0/0 de nickel. A partir de 50 0/0, il est nécessaire de prolonger l'attaque alcaline et même de renouveler plusieurs fois la solution d'hydroxyde. Au contraire, avec des alliages à faible teneur (30 0/0 de Ni et au-dessous), l'attaque ne doit pas être poussée trop loin ce qui arriverait à éliminer presque entièrement l'aluminium.

Le traitement alcalin a été également effectué à la température ordinaire, ou encore avec des solutions d'hydroxyde de potassium; l'activité du catalyseur n'a été que faiblement augmentée (*).

(*) Essais effectués avec C. Chaussin.

Lorsqu'on désire opérer toujours avec un catalyseur du même type, il y aura lieu :

a) De n'utiliser que des alliages bien homogènes et de composition déterminée.

b) De faire suivre la pulvérisation d'un tamisage, permettant de ne traiter que les particules de même grosseur.

c) De conduire l'attaque comme l'indique Fischer (16) : les grains de l'alliage sont introduits avec suffisamment d'eau dans un erlenmeyer dont le col est fermé par un bouchon laissant passer un réfrigérant ascendant et une ampoule à robinet. La solution alcaline est ajoutée de façon à obtenir une attaque régulière, et on mesure le dégagement d'hydrogène à l'aide d'un compteur à gaz, faisant suite au réfrigérant. On poussera, dans chaque préparation, l'attaque jusqu'à ce qu'on ait recueilli le même volume de gaz.

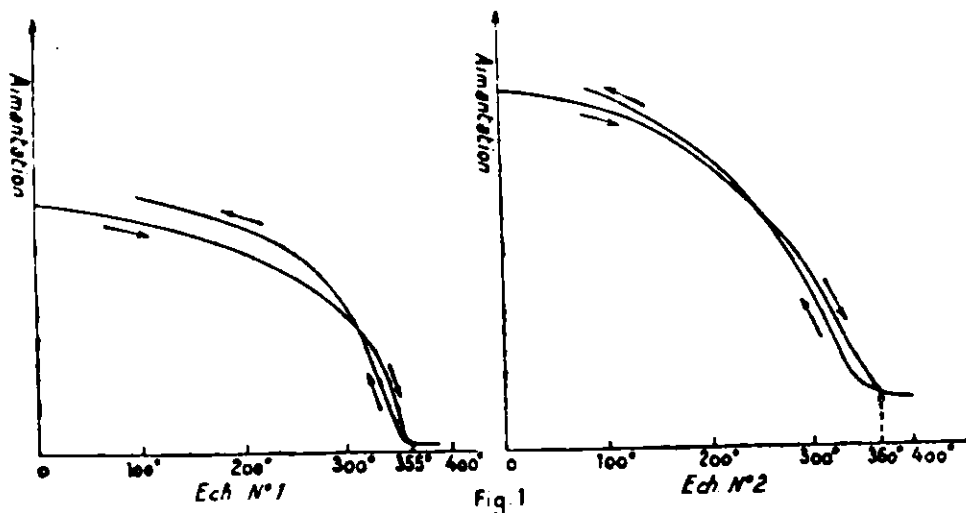
Ce dispositif assure évidemment la reproductibilité d'un catalyseur ; cependant, étant donnée la bonne conservation du nickel de Raney, il semble bien plus simple de préparer d'un seul coup, la quantité nécessaire aux différents essais.

B. Propriétés physiques du catalyseur.

Le nickel de Raney se présente sous la forme d'une poudre cristalline dense, plus ou moins ténue, selon la finesse du grain et la composition de l'alliage employé et suivant aussi la durée de l'attaque.

L'analyse roentgenographique a été faite par MM. Dupont et Piganiol ; les dimensions des cristallites sont de 40 à 80 Angstroms, c'est-à-dire dix fois plus petites que celles du nickel de Sabatier et Senderens (de 400 à 1090 Å) ; les différentes raies du spectre sont aussi plus floues que dans le cas du nickel réduit (7).

On ne possède pas de documents concernant la structure de la maille cristalline ; bien que les cristaux de nickel pur appartiennent au type du cube à faces centrées, la présence de fer et d'autres



métaux dans le nickel détermine sa cristallisation en cubes à centre. Des travaux récents ayant montré l'inertie de tels nickels dans l'hydrogénation benzénique (17), il serait intéressant de préciser ce point dans le cas du nickel de Raney qui, bien souvent, paraît inapte à catalyser cette hydrogénation.

A la différence des alliages nickel-aluminium, qui ont servi à le préparer, le nickel de Raney est ferro-magnétique; l'analyse thermomagnétique de quelques échantillons d'activités très différentes a été effectuée dans le laboratoire de M. Chaudron. Les deux diagrammes ci-dessous ne révèlent aucune transformation magnétique avant le point de Curie, qui dans le cas de la variété la plus active (échantillon n° 2) se confond presque avec celui du nickel pur (365°).

C. Composition chimique.

1° Le catalyseur obtenu dans les conditions précédentes est loin d'être du nickel pur : à côté des impuretés du nickel (*) et de l'aluminium, qui ont été utilisés pour préparer l'alliage, il renferme de notables quantités d'aluminium. Aubry (18) indique la composition suivante : Al 1 à 30/0, Fe 10/0, Cu 0,10/0, Co 0,050/0, Mn 0,040/0. Sa teneur en aluminium est fonction de la durée du traitement à l'hydroxyde alcalin ; nous avons fréquemment utilisé des catalyseurs très actifs, titrant jusqu'à 17 0/0 d'aluminium, et il semble que Heublum (192) en ait employé de plus riches encore.

En outre, par suite de sa préparation, le nickel de Raney est gorgé d'hydrogène ; d'après Bougault et ses collaborateurs (19), 1 g. de catalyseur renferme environ 140 cm³ d'hydrogène ; c'est vraisemblablement à la présence de ce gaz que le produit doit son pyrophorisme.

En résumé, pour 100 atomes de nickel, on trouvera donc *au moins* 0 à 7 atomes d'aluminium et 70 atomes d'hydrogène.

2° On peut se demander maintenant à quel état se trouvent ces deux éléments.

D'après Bougault (19) l'hydrogène ne serait pas simplement adsorbé, mais combiné au métal à l'état d'hydrure.

L'aluminium ne paraît pas être réparti d'une façon homogène dans le catalyseur. Chévenard a montré en effet que de très petites quantités (**) d'aluminium abaissaient considérablement le point de Curie du nickel (20). Or les échantillons soumis à l'analyse thermomagnétique (voir page 299) titraient respectivement 6,5 0/0 (éch. n° 1) et 17 0/0 (éch. n° 2) d'aluminium. Puisque les points de Curie diffèrent assez peu de celui du nickel pur, il faut donc que l'aluminium soit engagé dans une combinaison non ferromagné-

(*) Composition moyenne du nickel en cylindres : Ni = 98,33 ; Co = 1,14 ; Fe = 0,176 ; Cu = 0,040 ; Al₂O₃ = 0,06 ; CaO = 0,05 ; C = 0,037 ; S = 0,009. (Renseignements communiqués par le Centre d'Information du Nickel) Le fer contenu dans le catalyseur est apporté surtout par l'aluminium commercial.

(**) Il suffit de 1 0/0 d'aluminium dans le nickel pour abaisser son point de Curie à 300°.

tique, qui est très probablement l'alliage initial (Al_2Ni ou AlNi), ayant échappé à l'action de l'alcali.

Dupont et Piganiol ne pensent pas d'ailleurs que l'aluminium, ainsi que le fer, soient exclusivement à l'état métallique; pour ces savants, ces deux métaux se trouveraient surtout à l'état d'oxydes, qui, insolubles dans le nickel cristallisé, formeraient à la surface de ce métal des plages d'une phase non métallique (7).

Quoi qu'il en soit, la présence de l'aluminium et de l'hydrogène paraît indispensable à l'activité du catalyseur.

D. *L'activité du nickel de Raney et les théories actuelles de la catalyse.*

On admet depuis les travaux de Taylor (21) que l'activité catalytique n'est dévolue qu'à certains points seulement de la surface d'un catalyseur : ces points sont les *centres actifs* ou encore les *plages actives*.

Dans toute catalyse hétérogène et en particulier dans toute hydrogénation catalytique, on pourra donc distinguer les trois phases suivantes :

1^{re} phase. — Arrivée de l'hydrogène et des récepteurs d'hydrogène au contact des centres actifs du catalyseur (phase d'adsorption).

2^e phase. — Activation, puis réaction des molécules au contact de ces centres ou dans leur voisinage immédiat.

3^e phase. — Abandon des centres actifs par les produits de la réaction, de façon à permettre l'activation de nouvelles molécules.

De toute évidence, plus grandes seront les vitesses de ces phases, plus courte sera la durée du cycle catalytique; et c'est en somme de la fréquence de ce cycle que dépend ce qu'on entend par l'activité d'un catalyseur.

Examinons maintenant quelle peut être la répercussion sur la vitesse de ces phases, des particularités de la préparation ou de la structure du nickel de Raney.

1. — La vitesse de la première phase est fonction d'un certain nombre de facteurs, dont quelques-uns comme la pression de l'hydrogène, la température, l'agitation mécanique, la viscosité du milieu... ne dépendent pas du catalyseur. Deux autres facteurs sont plus importants à notre point de vue : la « concentration » du catalyseur en centres actifs et l'affinité de ces centres pour les molécules réagissantes.

a) D'après Taylor, les centres actifs seraient des atomes isolés à la surface du métal, et formant en quelque sorte des aspérités : de tels atomes disposent évidemment de plus d'affinité libre que les atomes encastrés dans un élément de surface (22). Selon Schwab, ce serait pour des raisons analogues, les sommets ou les arêtes des cristaux élémentaires (23), (24). Enfin Audibert et Raineau assimilent les centres actifs aux cristaux présentant des irrégularités locales caractérisées par une dilatation de la maille (25); les travaux d'Eckell (26) conduisent à la même conclusion.

Quelle que soit l'hypothèse admise, il apparaît que la probabilité

d'obtenir des centres actifs augmente avec le nombre des mailles cristallines accessibles aux réactants.

Or dans la technique de Raney, les atomes de nickel apparaissent progressivement à la surface de l'alliage au fur et à mesure de sa désintégration ; ces atomes sont assez éloignés les uns des autres par suite de la disparition des atomes interstitiels d'aluminium ; et l'hydrogène, qui leur reste accolé, ainsi que la basse température à laquelle s'effectue la réaction, constituent de puissants obstacles au regroupement des atomes de nickel actif, ou tout au moins au grossissement de leurs cristallites (*).

Effectivement nous avons vu que les cristallites du nickel de Raney étaient dix fois plus petites que celles du nickel de Sabatier et Senderens ; en première approximation, nous pourrions donc dire qu'un poids donné de nickel aura dix fois plus de chances de donner des centres actifs sous la forme Raney que sous la forme nickel réduit.

Quant à la déformation des mailles cristallines, Audibert et Raineau ont montré qu'elle se traduisait par une diminution de la netteté des raies dans le spectre de rayons X : ceci s'accorderait bien avec l'observation de Dupont et Piganiol sur l'aspect flou du spectre du nickel de Raney, mais il est difficile de conclure d'une façon certaine, étant donnée la complexité chimique de ce catalyseur.

Adkins et Covert (15) ont fait remarquer d'ailleurs qu'à poids égal le nickel déposé sur kieselguhr donne plus de centres actifs que le nickel squelettique, seulement ces centres sont alors très dispersés. Une même masse de métal déposé sur kieselguhr occupera en effet un volume 75 fois plus grand qu'à l'état de nickel Raney, si bien que la comparaison reste encore à l'avantage de ce catalyseur.

Nous avons vu plus haut que l'aluminium restant dans le catalyseur était très probablement à l'état d'alliage Al_2Ni ou AlNi inattaqué. Il est fort possible que cet alliage joue le même rôle que le kieselguhr dans les catalyseurs décrits par Adkins (3) ; le nickel Raney serait dans cette hypothèse un nickel « déposé » sur un support catalytiquement inerte, constitué par l'alliage Ni-Al (**).

G. Dupont et Piganiol, qui pensent que l'aluminium est à l'état d'oxyde (7), ont émis une tout autre hypothèse. Les oxydes de fer et d'aluminium seraient disséminés à la surface des mailles du nickel. Leur rôle consisterait à adsorber les récepteurs d'hydrogène, l'adsorption de ce gaz étant due seulement aux atomes métalliques. Les centres actifs du catalyseur seraient alors localisés aux points de contact entre le nickel et les oxydes : c'est ce que Balandine et Rubinstein avait admis pour tous les catalyseurs complexes (27), (28).

(*) Il ne resterait donc de l'alliage que « l'armature » de nickel ; c'est ce que traduit le nom de catalyseurs « squelettiques » donné parfois aux catalyseurs obtenus par la technique de Raney.

(**) En accord avec cette hypothèse, des catalyseurs, inactivés par un long usage, peuvent être régénérés par un traitement à la soude dans les conditions de leur préparation.

Il est possible encore que le fer et l'aluminium ou leurs oxydes, agissent aussi pour maintenir la structure microcristalline du nickel (29), ou pour provoquer seulement des déformations de la maille métallique (30), comme semblent le faire beaucoup de promoteurs.

b) Quant à l'affinité du catalyseur pour les récepteurs d'hydrogène, elle paraît être considérable dans le cas du nickel de Raney. Le catalyseur s'échauffe en effet notablement au contact de la plupart des molécules non saturées et il est difficile d'attribuer cet échauffement à un début d'hydrogénation du récepteur par l'hydrogène adsorbé ou combiné au métal.

Que ce dégagement de chaleur soit dû à une grande concentration du catalyseur en centres actifs, ou bien à un grand pouvoir adsorbant, qu'il s'agisse d'une véritable combinaison ou seulement d'une adsorption, il y a là l'indice d'une affinité remarquable pour les récepteurs d'hydrogène, ce qui ne peut qu'augmenter la vitesse de la première phase du cycle catalytique.

2. — Sur le comportement du nickel de Raney dans l'activation des molécules, qui constitue la seconde phase de ce cycle, nous n'avons pour ainsi dire aucun renseignement.

Cette activation, d'après les théories actuelles, résulterait d'une résonance entre les vibrations électroniques de l'atome catalyseur et celles du groupement réactif de la molécule. Le rôle des promoteurs serait — en plus de l'apport de leurs vibrations particulières — de modifier la fréquence vibratoire du catalyseur de façon à augmenter les chances du synchronisme avec les vibrations des récepteurs (31), (32). On conçoit qu'un tel rôle puisse être joué par le thorium, le platine, l'iridium... qui, répartis uniformément sur le nickel de Raney, en exaltent l'activité dans certains cas : il est peu probable au contraire que l'aluminium puisse agir de cette façon.

D'autres hypothèses attribuent cette activation des molécules à un échange électronique entre le catalyseur et les réactants (33), (34). A ces hypothèses se rattache l'augmentation de l'activité des catalyseurs ferro-magnétiques au voisinage de leur point de Curie (35), (36), (37), température à laquelle l'activité vibratoire et électronique de l'atome est particulièrement intense (38). Nous venons de voir (cf. page 3) qu'il n'était pas possible de rapporter l'activité du nickel de Raney aux basses températures à un abaissement du point de Curie, comme pouvait le faire supposer sa teneur en aluminium.

3. — Il faut évidemment que les molécules activées, ou bien les molécules engendrées par la réaction s'éloignent des centres actifs pour que ceux-ci puissent agir sur de nouvelles molécules.

La vitesse de cette phase de « désorption » ou encore « d'évaporation » est fonction de l'affinité du catalyseur pour la molécule à expulser, affinité qui dépend elle-même en dernier ressort de la nature de la molécule et de la température du catalyseur.

a) Si l'on en juge d'après le dégagement de chaleur produit au contact de divers composés, l'affinité du nickel de Raney est à peu près nulle pour les carbures saturés ; elle semble positive pour les

alcools. En tout cas les élévations de température sont bien plus faibles qu'avec les molécules non saturées, et il semble que les molécules saturées adsorbées sont rapidement déplacées par les molécules renfermant des liaisons multiples.

b) La réaction s'effectuant au contact des centres actifs ou à proximité, la chaleur dégagée sera concentrée en ces points et leur température va s'élever. Armstrong et Hilditch ont pu établir en effet que dans un milieu liquide-catalyseur, maintenu à la température moyenne de 180°, certaines particules de nickel pouvaient être portées temporairement jusqu'à 300° (39).

Selon Tanner (40), c'est à ce moment que se produirait la désorption des produits de l'activation ou de la réaction.

Mais pour que les centres actifs puissent fixer de nouvelles molécules, il est nécessaire qu'ils se refroidissent. On conçoit que cette période de refroidissement doive être assez longue avec un catalyseur complexe dont le support ou le promoteur est mauvais conducteur de la chaleur. Au contraire, cette même période doit être très courte avec le nickel de Raney, catalyseur entièrement métallique et possédant une bonne conductibilité calorifique.

Ce sont ces fluctuations de température qui détermineraient, d'après Tanner, l'efficacité des centres actifs.

Manque d'affinité du nickel de Raney pour les molécules saturées et bonne conductibilité thermique, constituent donc deux facteurs agissant favorablement sur la vitesse de cette dernière phase.

En résumé, dans les conceptions actuelles des phénomènes catalytiques, la durée du cycle « respiratoire » — adsorption, réaction, désorption — doit donc être plus courte chez le nickel de Raney, que chez les autres nickels.

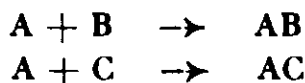
C'est sans doute à la brièveté de cette durée et à la possibilité de répétition de ce cycle à des températures assez basses pour ne pas déformer la surface du métal, que sont dues la plupart des qualités du nickel de Raney.

E. Sélectivité du nickel de Raney.

Considérons un catalyseur capable de fixer un élément A sur deux récepteurs B et C; nous disons que ce catalyseur est *sélectif*, si mis en présence du système $A + B + C$, il fixe A d'abord sur B, puis sur C, mais seulement après réaction de la totalité de B.

Il serait au contraire *spécifique*, s'il était capable de fixer A sur B, mais non sur C.

Comme l'ont fait ressortir Bourguet (41), Armstrong et Hilditch (42), la sélectivité ne doit pas être attribuée à une différence entre les vitesses des deux réactions :



Dans beaucoup d'hydrogénations sélectives en effet, la vitesse de la seconde réaction est souvent égale, sinon supérieure à celle de la première (41).

Une interprétation très simple de la sélectivité consiste à admettre,

comme l'ont fait Armstrong et Hilditch, l'existence d'une combinaison (chimique ou d'adsorption) entre l'un des réactants et les centres actifs du catalyseur; si le système B-catalyseur est plus stable que le système C-catalyseur, et si la vitesse de l'échange



est très grande, on conçoit que l'action de A ne pourra porter sur C, qu'après transformation de la totalité de B en AB.

1° Les travaux de G. Dupont ont établi l'action sélective du nickel de Raney dans l'hydrogénation des acétyléniques; la saturation se fait en deux temps, l'hydrogène se fixe *d'abord* sur le dérivé acétylénique, et ce n'est qu'après disparition totale de celui-ci que l'éthylénique formé entre en réaction (43) pour donner le dérivé saturé.

Ou a signalé déjà que la plupart des molécules réceptrices d'hydrogène dégagent de la chaleur au contact du nickel de Raney; comme les acétyléniques en dégagent nettement plus que les éthyléniques, il semble que leur affinité pour le catalyseur soit plus considérable. En accord avec cette hypothèse, on a pu constater qu'une addition d'acétylénique au système éthylénique-nickel de Raney provoquait une élévation de température très nette; au contraire, on n'observe aucun dégagement de chaleur par addition d'heptène, par exemple au système heptyne-catalyseur (44).

Si les expériences en cours confirment ces premiers essais, il sera possible de conclure à l'irréversibilité de la réaction



ce qui rendrait compte d'une façon très simple de l'action sélective du catalyseur.

2° Lorsqu'il existe dans une même molécule, plusieurs récepteurs d'hydrogène, de réactivités différentes et hydrogénables avec des vitesses très différentes, on parvient souvent à effectuer la réduction en plusieurs temps. Ce cas diffère toutefois du précédent, car la différence des vitesses suffit à elle seule pour expliquer le phénomène.

En de nombreuses circonstances où le platine catalyse plusieurs types de réaction à la fois, le nickel de Raney agit d'une façon unilatérale :

Molécule hydrogénée	Composés obtenus avec	
	le noir de platine	le nickel de Raney
Acétone.	{ Isopropanol Propane	Isopropanol
Phénol.	{ Cyclohexanol Cyclohexane	Cyclohexanol
Roténone.	{ Dihydroroténone Dihydroroténol Rupture du cycle furanique	Dihydroroténone
Géraniol.	{ Citronellol (40 0/0) Diméthylactane (60 0/0)	Citronellol
Alcool furfurylique.	{ Alcool tétrahydrofurfurylique Pentandiol-1.5 Pentandiol-4.5 Pentanol-1	Alcool tétrahydrofurfurylique

La simultanéité des réactions avec le platine s'interprète fort bien en admettant avec G. Vavon qu' « à un même instant sur un même catalyseur, il existe des molécules d'hydrogène activées à des degrés différents » et aussi, que plusieurs récepteurs puissent être activés à la fois (45).

Comme bien souvent il suffit d'une faible élévation de température pour permettre l'entrée en jeu d'un nouveau groupement, il est probable que l'énergie d'activation est en grande partie d'origine thermique.

Rapprochant ces résultats des conclusions d'Armstrong, d'Hilditch et de Tanner, sur l'élévation de la température des centres actifs au cours de l'hydrogénation, on peut se demander si des échauffements locaux ne seraient pas l'une des causes de cette simultanéité.

Dans un catalyseur bon conducteur de la chaleur, comme le nickel de Raney, l'ampleur des fluctuations de température des centres actifs est certainement moindre que dans le cas des catalyseurs mauvais conducteurs de la chaleur; la température des centres actifs ne varie pas en effet dans des limites assez étendues et cette variation est très rapide pour qu'ils puissent activer simultanément plusieurs types de récepteurs.

DEUXIÈME PARTIE.

Addition d'hydrogène aux liaisons multiples.

D'une façon générale les conditions techniques d'utilisation du nickel de Raney sont sensiblement les mêmes que pour le noir de platine.

a) *Solvants*. — Dans beaucoup de cas la substance peut être hydrogénée sans solvant, ce qui simplifie beaucoup l'extraction du produit final (*). Si par suite de la viscosité ou du point de fusion trop élevé de la substance, il est nécessaire d'opérer sur une solution, l'acétate d'éthyle paraît être le meilleur solvant.

Les alcools éthylique et butylique, l'éther, le dioxane, le méthylcyclohexane ont été souvent utilisés. Les alcools doivent être rejetés lorsque la réaction engendre une amine et se fait vers 150°; il y aurait en effet alcoylation du groupe NH_2 . Le dioxane convient seulement jusqu'à 200°; au delà de cette température, l'hydrogénolyse de la liaison oxydique se fait rapidement. Quant au méthylcyclohexane, il faut absolument l'écarter s'il peut se produire de l'eau pendant l'hydrogénation; il devient alors impossible de maintenir le catalyseur en suspension dans le milieu réactionnel.

Le benzène convient également aux températures peu élevées; l'acétone a été utilisée aussi dans le cas de dérivés rapidement hydrogénables comme les composés nitrés.

(*) En réalité, le produit de l'hydrogénation joue le rôle de solvant et il ne faut pas oublier d'examiner son influence lorsqu'on compare plusieurs vitesses d'hydrogénation.

L'eau est moins recommandable : vers 100°, si la vitesse d'hydrogénation est lente, on risque une inactivation du catalyseur par suite de la formation d'un dépôt d'hydroxyde.

Il est bien évident que le p_H du milieu ne devra pas être trop faible, sous peine de voir le catalyseur se dissoudre en partie. Une modification du p_H pourra dans certains cas diriger l'activité du nickel : le cyclohexène, par exemple, s'hydrogène dans des milieux de $p_H = 2$, alors que l'acétone reste inaltérée (46). D'après Foresti, l'effet de l'acidité serait de diminuer le nombre des centres actifs.

L'acide acétique, si avantageux dans le cas du platine, ne pourra donc être utilisé qu'avec précaution ; cependant des acides faibles et rapidement hydrogénables, comme l'acide oléique, l'acide crotonique, l'acide cinnamique ont pu être hydrogénés sans difficulté en solution dans l'acétate d'éthyle ou même sans solvant (47).

b) *Pression*. — Lorsqu'il s'agit de traiter de petites quantités de substances, et si celles-ci sont suffisamment réactives, l'hydrogénation se fera sous la pression normale avec le dispositif classique décrit par Vavon (48).

Si au contraire, la masse de substance est pins considérable (absorption de plusieurs molécules d'hydrogène), ou bien si l'hydrogénation est lente, on aura tout avantage à opérer sous pression. Sous un volume très restreint, on pourra disposer en effet d'une masse plus importante d'hydrogène. De plus la vitesse de diffusion de ce gaz dans le liquide, et vers les centres actifs situés à l'intérieur des grains de catalyseur sera augmentée ; il en résultera un accroissement de la vitesse de la réaction, et on diminuera en outre la fatigue du catalyseur au cours des réactions trop longues.

Il convient de faire remarquer que des hydrogénations effectuées sous 100 ou 200 atm. peuvent bien souvent être réalisées sous des pressions beaucoup plus basses, sans que la durée de l'opération soit notablement augmentée. Dans mon laboratoire, on a souvent travaillé sous 50 ou 100 atm. — alors que l'hydrogénation s'effectuait fort bien sous 10,5 et même 3 atm. — dans le seul but de s'assurer une réserve d'hydrogène suffisante pour ne pas être obligé de recharger l'appareil au cours de l'opération.

c) *Température*. — D'après Maxted et Titt, le nickel de Raney perd plus vite son activité par élévation de température que le nickel réduit (49).

D'autre part, comme de faibles variations de température modifient parfois d'une façon considérable son activité catalytique (cas du phénanthrène, par exemple), il sera nécessaire d'obtenir une température très stable, si l'on tient à limiter la réaction à un groupement déterminé.

d) *Sensibilité aux poisons*. — Le nickel de Raney est plus résistant que les autres catalyseurs vis-à-vis des poisons (49), en particulier vis-à-vis de ceux qui peuvent exister dans les huiles de poissons (191). La plupart des produits commerciaux peuvent être traités directement ; cependant, au cas où une purification serait nécessaire, un traitement fort efficace et d'une application très générale, consiste à agiter la substance avec un excès de catalyseur

à la température d'hydrogénation. Les poisons sont fixés, et il suffit de filtrer le produit, qui s'hydrogène sans difficulté en présence d'une nouvelle dose de nickel.

e) *Fatigue du catalyseur.* — Comme tous les catalyseurs, le nickel de Raney se fatigue à la longue ; mais comme il fonctionne toujours à des températures plus basses et pendant moins longtemps, il s'encrasse bien moins vite que le nickel ordinaire.

Un même échantillon est susceptible d'effectuer plusieurs hydrogénations de suite, sans que son activité s'abaisse sensiblement. Il suffit de le laver à fond chaque fois à l'alcool absolu.

Sa régénération (par fusion avec de nouvelles quantités d'aluminium) est plus facile que celle des autres catalyseurs complexes (16).

F) *Masse du catalyseur.* — L'influence de ce facteur n'a pas été précisée dans la plupart des travaux et ne paraît présenter qu'un intérêt secondaire, étant donné le bon marché du catalyseur.

Il semble qu'une dizaine de grammes pour 100 cm³ de liquide donne dans tous les cas une vitesse acceptable, à condition bien entendu que l'agitation soit suffisante pour assurer la répartition du nickel dans tout le système.

Enfin sa densité et son état cristallin font qu'il se décante très facilement ; comme avec le platine, il est possible au cours d'une hydrogénation de faire des prélèvements, sans filtration, et d'effectuer à intervalles déterminés des mesures de pouvoir rotatoire, d'oximation, d'indice d'iode... ce qui permet de suivre de très près la marche de la réaction.

I. — HYDROGÉNATION DES LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES.

La fixation d'hydrogène sur les liaisons éthyléniques se fait presque toujours plus rapidement, et à des températures bien moins élevées qu'avec les autres variétés de nickel. Les conditions de la réaction varient beaucoup avec l'encombrement stérique et l'influence activante des radicaux voisins ; on retrouve d'ailleurs sensiblement les mêmes différences de réactivité que dans le cas du platine (45) (50).

A. — Liaisons éthyléniques isolées.

1° Les doubles liaisons terminales du type $-\text{CH}=\text{CH}_2$, sont les plus facilement atteintes : leur hydrogénation peut se faire presque toujours à la pression normale et à la température ordinaire. Souvent la vitesse globale de l'hydrogénation demeure sensiblement constante pendant tout le cours de la réaction (51) ; ceci est l'indice très net d'une absorption rapide de l'hydrogène par le groupement récepteur ; la vitesse ainsi mesurée n'étant en somme que la vitesse de passage de l'hydrogène de la phase gazeuse à la phase liquide (45 p. 18), on conçoit que l'emploi du nickel de Raney soit alors aussi avantageux que celui du noir de platine.

L'éthylène, l'heptène-1, le phényl-1. propène-2, le safrol, l'eugé-

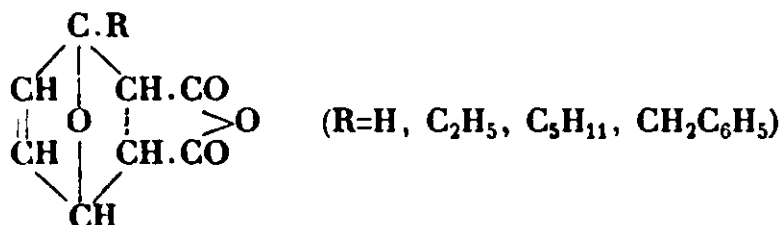
nol, l'acide undécylénique(51), l'anéthol (52) fixent rapidement une seule molécule d'hydrogène.

La quinine, la cinchonine et la cinchonidine satureront facilement leur chaîne vinyliée dans les mêmes conditions; mais la vitesse d'hydrogénation est toutefois moins constante que dans les exemples précédents (53).

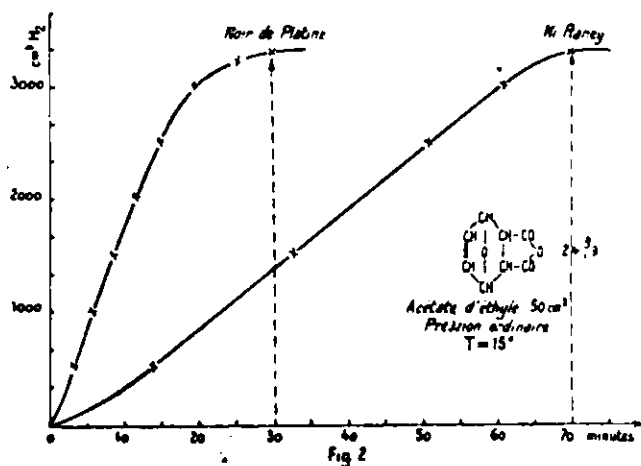
L'alcool allylique fait exception (51), sans doute par suite de son isomérisation au contact du catalyseur (183).

2° Les liaisons éthyléniques du type $R-CH=CH-R$, comme celles de l'octène-2, de l'isosafrol, de l'isoeugénol, des acides maléique, fumarique, et cinnamique, peuvent-être encore hydrogénées dans les mêmes conditions (P et T ordinaires); la vitesse de la réaction va en diminuant sans cesse jusqu'à la fin de la réaction (51).

La saturation se fait encore tout aussi bien lorsque la liaison est à l'intérieur d'un cycle comme dans le cas du cyclohexène (51) et de ses dérivés obtenus par condensation des furans avec l'anhydride maléique (54).



Le diagramme suivant relatif à l'anhydride de l'acide époxy-1.4-cyclohexène-2-dicarbonique-5.6 situe l'activité du nickel de Raney par rapport à celle du noir de platine; les deux essais ont été faits dans des conditions rigoureusement identiques, et nous voyons qu'à poids égal de catalyseur, la durée de la réaction est deux fois plus longue avec le nickel de Raney qu'avec le noir de platine.



Le dihydropyran réagit d'une manière analogue, mais il est plus avantageux d'opérer sous pression (95).

3° Enfin, lorsque l'un des carbones éthyléniques, ou bien les deux, sont disubstitués :



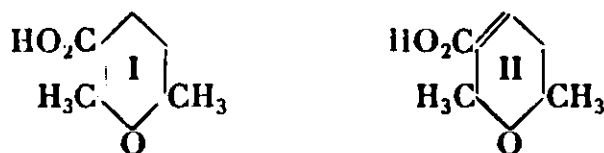
l'hydrogénation devient beaucoup plus difficile.

Elle ne se fait plus sous la pression normale et à la température ordinaire, que s'il existe parmi les substituants des résonateurs assez puissants pour activer la double liaison, comme dans le cas de la roténone (55), des acides alcoylidène-maloniques (56)

$R.CH=C < \begin{matrix} CO_2R' \\ CO_2R \end{matrix}$ (avec $R=H, CH_3, C_3H_7, C_6H_9, C_6H_5CH_2, C_4H_3O.CH_2-$) et alcoylidène-succiniques (56) qui conduisent aisément aux dihydrures correspondants.

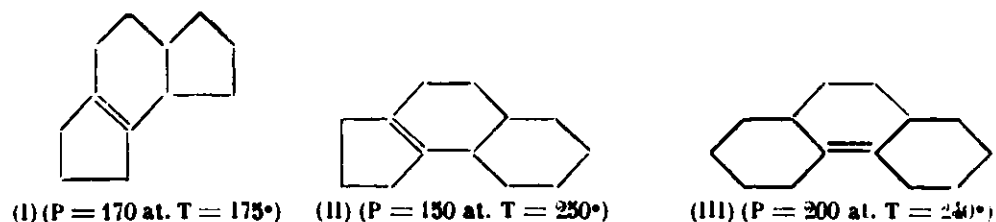
En général, il faut avoir recours à des pressions et des températures plus ou moins élevées, suivant la nature des substituants.

L'acide époxy-2.6-heptène-2-carboxylique-3 ne s'hydrogène plus sous la pression normale, alors que son isomère II (dont un seul des carbones éthyléniques est disubstitué) réagit (57).



L'hydrogénation de l'ester éthylénique de l'acide naphthocoumarine-carbonique (58) ne s'effectue que sous 3 at. ($T=15^\circ$) ; celle de l'acide aconitique en acide tricarballoylique, à 100° et sous 150 at. (59).

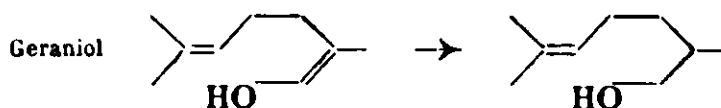
La température doit être plus élevée encore, lorsqu'il s'agit de liaisons bien protégées au point de vue stérique, comme celles du décahydroindacène I (60), du décahydro-cyclopentyl-1.2-naphtalène II (61), ou du dodécahydro-phénanthrène III (62) :

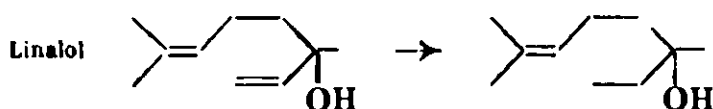


B. — Molécules renfermant plusieurs types de doubles liaisons.

S'il existe dans une même molécule plusieurs doubles liaisons de types différents, il est presque toujours possible d'effectuer l'hydrogénation en plusieurs temps.

Sous la pression normale et à la température ordinaire, le géranol et le linalol ne lixent qu'une seule molécule d'hydrogène (63) :





Le diméthyl-2.6-octadiène-2.6 conduit dans les mêmes conditions au diméthyl-2.6-octène-2 (64).

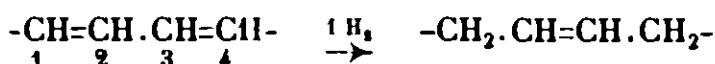
En opérant sous pression réduite, et en phase gazeuse (Ni Raney monté sur ponce), Escourrou a pu hydrogéner en plusieurs temps des liaisons éthyliques assez peu différenciées, comme celles qui existent dans les glycérides polyéthyléniques des huiles de coprah (65) ou d'arachide (66). On arrive ainsi à durcir les huiles, sans détruire leur acide oléique, facteur important de leur valeur alimentaire (67).

L'acide linoléique peut être transformé de cette façon en acide isooléique, tandis qu'avec le platine la réaction va jusqu'à l'acide stéarique (67).

A 50° l'indice d'iode de la résine de Croton est seulement abaissée de 59 à 38 (68).

C. — Systèmes diéniques carbonés.

La fixation d'une molécule d'hydrogène sur un diène en présence de noir de platine ne conduit pas au dérivé dihydrogéné prévu par la théorie de Thiele :

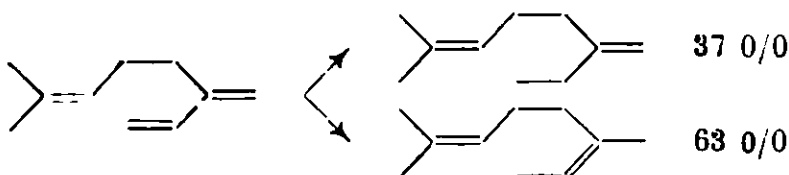


on obtient seulement un mélange de tétrahydrure et du composé initial inaltéré (45 p. 31).

Avec le nickel de Raney, l'hydrogénation, ainsi que l'a montré M. Dupont, se fait uniquement en 1.4 lorsque les deux liaisons éthyliques sont peu différenciées : le diméthyl-2.6-octadiène-3.5 par exemple conduit au *trans*-diméthyl-2.6-octène-4 presque pur (69).

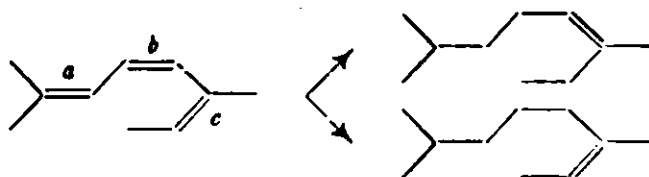


Si les deux doubles liaisons sont de types très différents, on observera aussi la semi-hydrogénation en 1.2 ou 3.4 : le myrcène (64) donne ainsi (T et P ord.) 63 0/0 de dihydrure-1.4 et 37 0/0 de dihydrure-1.2 :



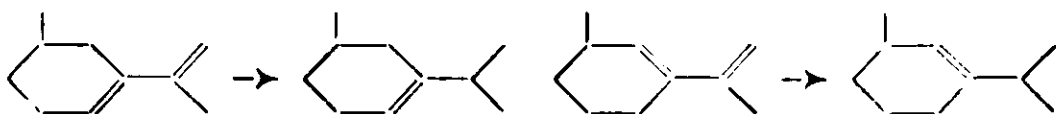
Le cas de l'alloocimène est plus complexe ; l'hydrogénation, qui s'arrête brusquement après absorption de 2 mol. d'hydrogène, four-

nit un mélange de diméthyl-2.6-octène-5 et de diméthyl-2.6-octène-6, dans lequel prédomine le premier de ces carbures :



Il s'est donc produit ici une hydrogénation globale du système diénique *a-b*; la réaction principale est encore une addition en 1.4 au système *b-c*; mais cette réaction a entraîné la saturation de la liaison *a*, qui dans les composés similaires ne s'hydrogène pas (69).

Enfin, lorsque la conjugaison se fait entre une double liaison nucléaire, et une autre située dans une chaîne latérale, c'est seulement cette dernière qui paraît réagir; les menthadiènes conduisent seulement aux meuthènes (70).



Le styrolène et le furyléthylène ne donnent également que l'éthylbenzène et l'éthylfuran, lorsqu'on opère à la température ordinaire.

L'hydrogénation de l'acide abiétique semble plus difficile que celle des diènes précédents ($T = 250^{\circ}$ $P = 100$ at.); on obtient l'acide tétrahydro-abiétique (71).

De l'impossibilité d'effectuer la semi-hydrogénation des diènes à l'aide du noir de platine, Vavon avait conclu que ce catalyseur fixait non pas des *atomes* d'hydrogène, mais des *molécules*, plus ou moins déformées.

Le nickel de Raney, qui se comporte ici comme le sodium et l'alcool absolu, ou d'une façon générale, comme les sources d'hydrogène naissant, doit donc lixer l'hydrogène à l'état d'*atomes*. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable qu'il existe de nombreuses analogies entre le nickel de Raney et le nickel spongieux électrolytique: or on sait que cette variété de nickel, saturée d'hydrogène « rend » cet hydrogène à l'état d'atomes ou de molécules triatomiques (72).

Conséquences analytiques. — Connaissant les différences de réactivité des diverses liaisons éthyléniques, on conçoit la possibilité de doser certaines molécules non saturées dans un mélange d'isomères. M. Dupont et ses élèves (69) ont pu doser par hydrogénation catalytique le diméthyl-2.6-octadiène-3.5 (fixant H_2) dans un mélange avec le diméthyl-2.6-octadiène-2.5 (ne fixant rien), le méthylgéraniolène (non hydrogénable) en présence de diméthyl-2.6-octadiène-2.6 (fixant H_2).

D. — Hydrogénation du noyau benzénique.

Quel que soit le catalyseur utilisé, l'hydrogénation du noyau benzénique se montre toujours plus délicate que celle des doubles

liaisons isolées. Il semble en effet que dans le benzène les trois liaisons éthyléniques doivent s'hydrogéner simultanément ; d'après les conceptions de Balandine (73) (74) pour qu'une telle simultanéité soit réalisable, il faut que les centres actifs du catalyseur soient groupés de telle façon que les trois doubles liaisons puissent rencontrer ensemble trois (ou six) centres actifs. L'existence de tels « multiplets » peut évidemment faire défaut dans des catalyseurs fort actifs par ailleurs.

L'activité du nickel de Raney ne se manifeste pas ici à des températures beaucoup plus basses qu'avec les autres catalyseurs au nickel (15); et l'on connaît de nombreux exemples où il se révèle nettement inférieur au noir de platine ou même au nickel réduit, comme le montre le tableau suivant (75 p. 57) :

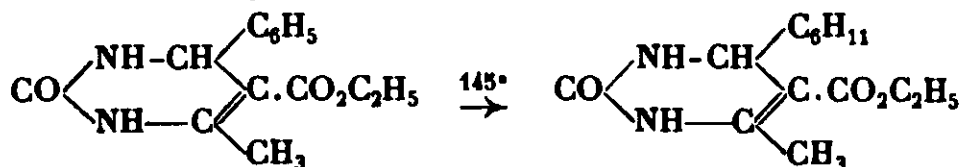
		T	P	Masse	Durée	Rdt en dér. cyclohexanique
Benzène	Ni Raney	150°	100 at.	0,5 M	80'	100 0/0
	Ni réduit	125°	—	0,5	10'	100
Oxyde de phényle (76)	Ni Raney	175°	—	0,50	300'	14
	Ni réduit	150°	—	0,17	240'	42
Anisol (76)	Ni Raney	200°	—	1,0	284'	88
	Ni réduit	180°	—	0,3	180'	80
Diméthoxy-1.4-benzène (76)	Ni Raney	225°	—	0,8	780'	0
	Ni réduit	200°	—	0,3	180'	70

Il faut bien noter cependant que l'introduction de certains substituants dans le noyau benzénique facilite beaucoup la réaction. Le toluène à 175° est plus facilement hydrogéné sur le nickel de Raney que sur le nickel réduit (75). Des essais effectués dans mon laboratoire ont montré que le phénol (C. Chaussin), la pyrocatechine, l'hydroquinone, la résorcine, l'aniline (G. Hilly) conduisaient facilement à 100° et sous 50 at. aux dérivés cyclohexaniques correspondants.

Sous 150 at. l'hydrogénation du phénéthol (175°), des éthers $C_6H_5O(CH_2)_3.C_6H_5$, $C_6H_5O(CH_2)_3O.C_6H_{11}$ iso et $C_6H_5O(CH_2)_4.C_2H_5$ (200°) s'effectuent avec des rendements de 85, 74, 77 et 55 0/0 (76).

On a signalé encore l'hydrogénation des liaisons benzéniques dans la benzylcyclohexénylecétone ($T=170^\circ$, $P=160$ at. R^1 théorique) (77), les phényl-éthyl-N-succinimide et glutarimide ($T=200^\circ$, $P=200$ at. R^1 93 0/0) (78), les phényl-2-butanol-1 et phényl-3-butanol-1 ($T=200$, $P=200$ at. R^1 91 et 68 0/0) (79), le di-(aminophényl)-éthane (80), la *p*-hydroxy-propionophénone (81)...

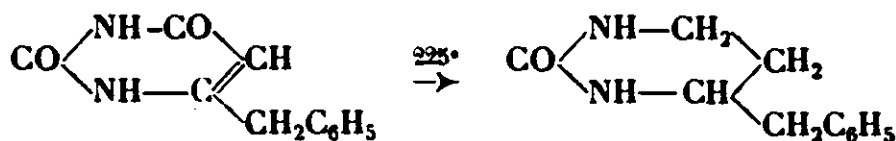
L'hydrogénation du noyau aromatique se fait à 145° dans l'acide céto-2-phényl-4-méthyl-6-hexahydropyrimidine-carboxylique-5, ainsi que dans le tétrahydrure correspondant (*) :



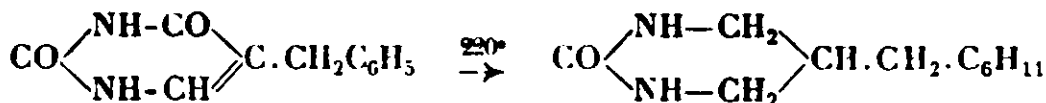
tandis qu'elle ne se fait plus qu'à 175° lorsque le noyau benzénique est séparé par deux chaînons CH_2 du noyau pyrimidinique (82).

(*) Il est assez curieux de voir l'hydrogène se fixer ici sur le noyau benzénique, plutôt que sur la double liaison du noyau pyrimidinique.

La benzyl-5-dicéto-2.4-pyrimidine ne fixe pas plus de $3H_2$ à 225° et sous 175 at.



Dans les mêmes conditions la benzyl-4-dicéto-2.4-pyrimidine donne avec un excellent rendement le dérivé cyclohexanique (83).

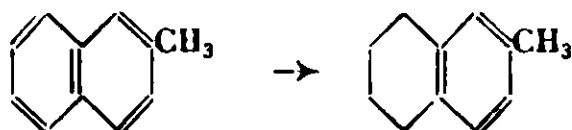


Comme en général la plupart des autres groupements réagissent avec le nickel de Raney à des températures plus basses qu'avec le nickel réduit, il sera possible d'effectuer dans de bonnes conditions des hydrogénations même très poussées dans les chaînes latérales tout en respectant le noyau benzénique : à 125° (sous 50/60 at.) l'alcool benzylique, l'acétophénone, la benzophénone conduisent sans difficulté au toluène, à l'éthylbenzène, au diphenylméthane, sans traces de produits cyclohexaniques (84). Pour arriver au même résultat avec le nickel de Sabatier et Senderens il faudrait opérer au-dessus de 250° (85).

E. — Hydrogénation des molécules renfermant plusieurs cycles carbonés.

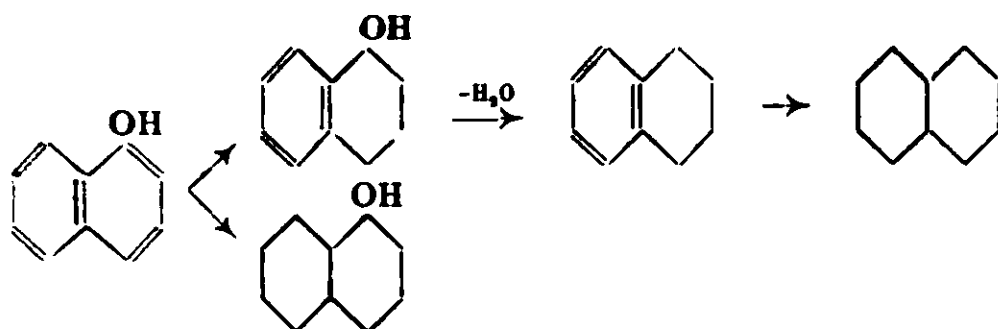
I. — Le naphthalène se transforme en tétraline à 100° ($P=150$ at.) (86) ; la réaction se fait trois fois plus vite à 150° (87). Le second cycle est atteint dès 100° , mais la décaline ne s'obtient régulièrement qu'à 200° . Il se forme à la fois les *cis* et *trans* décahydronaphthalènes (88).

Le β -méthyl-naphthalène, à 130° ($P=120$ at.) donne 68 0/0 de β -méthyl-tétraline (89).



Les résultats sont assez divergents en ce qui concerne les naphthols. C. Chaussin (47) obtint un mélange en parties égales d'*ac.* β -tétrahydronaphthol et d'*ar.* β -tétrahydronaphthol ($T=108$, $P=45$ at.) à partir du β -naphthol.

L. Palfray (87) hydrogéné quantitativement ce même phénol en β -tétralol à 65° ($P=150$ at.) et en β -décalol *cis* et *trans* à 125° . Avec l' α -naphthol il se forme à 65° de l' α -tétralol (66 0/0) et de la tétraline (33 0/0) ; à 125° , on obtient le décalol (53 0/0) ainsi qu'un mélange de tétraline et de décaline :



C'est vraisemblablement par suite de la proximité d'une double liaison que l'hydrogénolyse de l'hydroxyle a pu se faire à une température aussi basse.

D'après Adkies et Musser (86) les naphthols s'hydrogéneraient à une température plus élevée que le naphthalène; les essais ci-dessus ont été effectués sous 100/200 at.

Dérivé	Temp.	Durée	Ac. hydro-naphtol	Ar. hydro-naphtol	Tétraline	Décalol
a. naphthol.....	155°	0,7 h.	0	40	30	8
a. naphthol.....	155°	6	0	19	30	34
a. méthoxynaphtalène...	150°	5		66	26	
a. éthoxynaphtalène.....	130°	10		82		
a. dodécoxynaphtalène...	200°	4		40	25	
Ethyl-2. a. naphthol.....	130°	0,5	78		5	
Ethyl-2. β. naphthol.....	140°	6	55	0	4	20
β. méthoxynaphtalène...	150°	1	71		17	
β. éthoxynaphtalène.....	130°	6	77			
β. dodécoxynaphtalène...	140°	1	79		3	
Ethyl-1. β. naphthol.....	130°	0,5	68			

Les savants américains en concluent que l'hydrogène se fixe de préférence sur le cycle oxygéné avec le β-naphthol, et sur le cycle carboné avec l'a-naphthol. Ils ne semblent pas toutefois avoir opéré avec un catalyseur aussi actif que celui de L. Palfray ou de Chaussin.

Tout récemment, Truchet et Radfar ont montré qu'il se formait bien un mélange d'ac. et d'ar. tétrahydronaphtol, ainsi que nous l'avions observé avec Chaussin; la nature du solvant joue un rôle important: avec l'acétate d'éthyle on obtient les deux tétralols en quantités égales, tandis qu'en employant l'alcool il se forme trois fois plus de dérivé arylé que de dérivé acylé (90).

2° Une douzaine de dérivés hydroxylés du diphenyle ont été hydrogénés avec le nickel de Raney (86); dans les composés 4-hydroxylés l'hydrogène se fixe sur le cycle non oxygéné; il se fixe au contraire sur le cycle qui porte l'hydroxyle, lorsque celui-ci occupe les positions 2 ou 3.

3° L'anthraquinone, en milieu alcalin, ne conduit qu'à la tétraméthylène naphthoquinone (P et T ord.) (91) (cf. page 20).

4° L'hydrogénation du phénanthrène se fait en plusieurs phases (62) (92), on obtient ainsi :

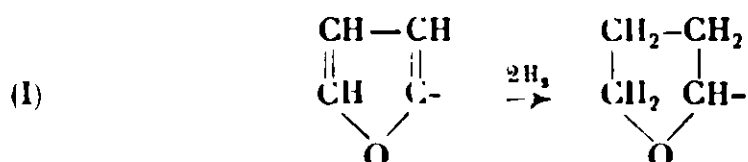
à 110° (150 at.-méthylcyclohexane) : 80 0/0 de sym. octahydrophénanthrène
 à 125° (260 at. —) : 67 0/0 de sym. octahydure + 30 0/0 asym. octahydure
 à 200° (300 at. —) : 69 0/0 de dodécahydure
 240° (200 at.) : le tétradécahydure

Le dihydrophénanthrène n'a pu être obtenu qu'en opérant avec un mélange en parties égales d'azote et d'hydrogène ($P=127$ at., $T=110^\circ$). Rendement 43 0/0 de dihydrure + 40 0/0 de tétrahydrure.

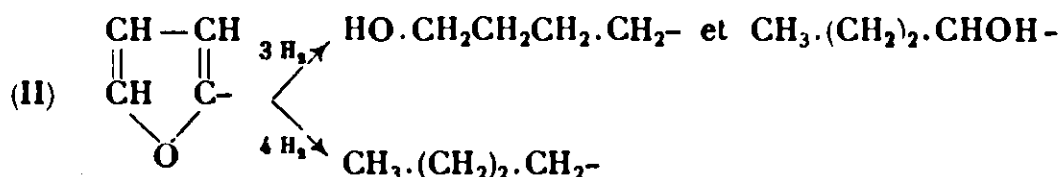
L'hydrogénation de la dernière liaison éthylnique est pénible (93) : la dodécahydrophénanthrone n'a pu être transformée en alcool saturé qu'avec un rendement de 35 0/0 ($P=140$ at., $T=170^\circ$) (77).

F. — Hétérocycles oxygénés.

1. *Noyau furanique.* — Bien que constituant un système diénique assez réactif, les doubles liaisons furaniques sont très difficiles à hydrogéner sans réactions accessoires : les catalyseurs tels que le noir ou l'oxyde de platine, le nickel réduit, entraînent non seulement la saturation des doubles liaisons :

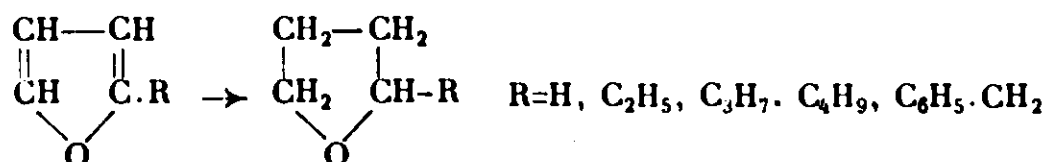


mais encore la rupture de l'hétérocycle avec formation d'alcools et même de carbures.

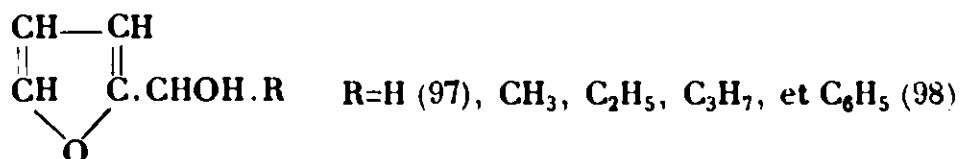


Le nickel de Raney, qui catalyse presque uniquement la réaction I, constitue actuellement le meilleur catalyseur dont on dispose pour passer de la série furanique à celle du tétrahydrofuran.

Le furan (94) (95) et ses dérivés α -substitués (96) sont rapidement transformés en époxydes saturés correspondants :



Le voisinage d'une fonction alcool, qui, dans le cas du noir ou de l'oxyde de platine, facilite la rupture du noyau, augmente ici la vitesse de saturation des liaisons éthylniques, sans entraîner d'hydrogénolyse. Les alcools :



ainsi que les diéthyl et dibutyl-furylcarbinols (99) donnent les alcools tétrahydrofuraniques avec des rendements presque théoriques ($T = 70/100^\circ$. $P = 25/5$ atm.).

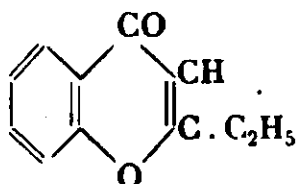
On a également hydrogéné dans d'aussi bonnes conditions : le furfural (97) et son acétal éthylique (15) (cf. page 24), la furfuracroléine, le furyl-1-propanol-3 (100), l'acide pyromucique, l'acide furfuracrylique et leurs esters, la pyromucamide, le furfurylidène-malonate d'éthyle et le furfurylidène-acétylacétate d'éthyle (101).

Le furyléthylène s'hydrogène en deux temps : à 15° on obtient uniquement le furyléthane, et à 90° l'époxy-1.4-hexane (96).

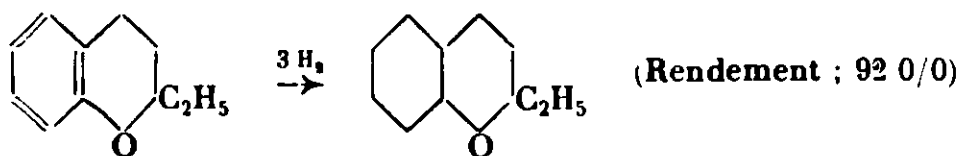
Le noyau furanique est nettement plus facile à hydrogéner que le noyau benzénique : vers 100° on n'atteint en effet que cet hétérocycle dans le benzylfuran (102), le phényl-furyl-carbinol (102), le furfurylphénol, le méthoxy-1-furfuryl-2-benzène et l'oxyde de méthyle et de furfuryle (103).

2. *Noyau pyranique.* — La γ -pyrone est transformée avec un excellent rendement en tétrahydropyrone, puis en époxy-1.5-pentanol-3 (104).

L'éthyl-2-chromone :



à 100° ($P = 110$ at.) donne un mélange d'éthyl-chromanone et d'éthyl-chromanol (46 à 77 0/0). Sous la même pression et à 200° le noyau benzénique de l'éthylchromane est hydrogéné sans rupture de l'hétérocycle ;



L'hydrogénation de la flavone est plus difficile : à 85° (sous 100 at.) on n'obtient guère que 20 0/0 de flavanol (105).

G. — Hétérocycles azotés.

1. *Noyau pyrrolique.* — L'hydrogénation de ce noyau avec le nickel de Raney est encore plus pénible que celle du benzène.

Les pyrrols non substitués à l'azote ne réagissent qu'en partie à 180° et sous 200 atm. : le pyrrol et le diéthyl-2.4-diméthyl-3.5-pyrrol, par exemple, ne donnent les pyrrolidines correspondantes qu'avec des rendements de 48 et 70 0/0 ; les noyaux du pyrrol-2-carbonate d'éthyle et de l'acétyl-4-diméthyl-3.5-pyrrol-2-carbonate d'éthyle ne sont pas saturés dans les mêmes conditions (106).

La présence de radicaux liés à l'azote facilite beaucoup d'ailleurs l'hydrogénation des doubles liaisons nucléaires :

Le phényl-N-pyrrol, à 135°, donne 30 0/0 de cyclohexyl-N-pyrrolidine et 63 0/0 de phényl-N-pyrrolidine; à 180°, on ne recueille plus que le dérivé cyclohexanique.

Le pyrrol-N-carbonate d'éthyle à 160° fournit 77 0/0 de dérivé pyrrolidique, et le pyrrol-1.2-dicarbonate d'éthyle à 50°, 98 0/0 de l'éther éthylique du proline-N-carbonate d'éthyle (107).

Les pyrrolones sont facilement hydrogénées en pyrrolidones (108).

2. *Noyaux pyridinique et quinoléique.* — L'hydrogénation a lieu plus rapidement et à température plus basse qu'avec le nickel ordinaire.

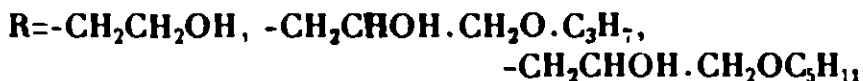
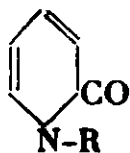
Adkins et ses collaborateurs ont ainsi hydrogéné, avec de très bons rendements, en pipéridines toute une série de dérivés pyridiniques : pyridine, méthyl-2-pyridine, phényl-4-pyridine, benzyl-2, phényléthyl-2, diméthyl-2.6, diphényl-2.6, méthyl-2-phényl-6, acétyl-3-pyridines, ainsi que les esters des acides pyridine-carboxylique-3, pyridine-dicarboxylique-2.3 et 2.6, et diméthyl-2.6-pyridine-3-carboxylique. ($T = 100/200^\circ$, $P = 150$ atm.) (109).

La réaction est particulièrement facile avec les dérivés substitués en 2 et 6; l'hydrogénolyse de la liaison C-N, et la condensation des produits intermédiaires ne sont pas très importantes.

Dans le cas de la benzyl-2-pyridine, la vitesse d'hydrogénation est deux fois plus grande avec le nickel de Raney à 100°, qu'avec le nickel déposé sur kieselguhr à 160° (109).

Le nicotinate d'éthyle (pyridine-3-carbonate d'éthyle) se transforme régulièrement en nipécotate d'éthyle (R^1 84 0/0) à condition d'employer comme solvant le méthylcyclohexane ou le dioxane; l'alcool diminue en effet la vitesse de la réaction et provoque la formation d'une certaine quantité (20 0/0) d'éthyl-N-nipécotate d'éthyle. Avec le nickel sur kieselguhr, il reste toujours 3 à 6 0/0 d'ester nicotinique inaltéré et inséparable du nipécotate, qui se forme d'ailleurs avec un moindre rendement (58 0/0) (109).

Les dihydropyridones fixent aisément 1 mol. d'hydrogène (108). Les pyridones :



s'hydrogènent directement en pipéridone à 15° et sous la pression normale (110).

La *p*-toluquinoléine conduit à la *p*-tolutétrahydroquinoléine et à la *p*-toludécahydroquinoléine (67); dans les mêmes conditions le platine ne donne que le tétrahydrure.

A 125° et sous 50 at., la quinine fixe une mol. d'hydrogène sur sa chaîne vinylée et deux autres, semble-t-il, sur le noyau quinoléique (53).

H. — Hydrogénations diverses.

L'extrait benzénique de houille a pu être complètement hydrogéné en carbures saturés par passages successifs sur le chromite de cuivre, puis sur le nickel de Raney (111).

II. — HYDROGÉNATION DES LIAISONS ACÉTYLÉNIQUES.

M. Dupont a montré que le nickel de Raney permettait l'hydrogénation des liaisons acétyléniques à la température ordinaire et sous la pression normale. La réaction est sélective : en arrêtant l'hydrogénation un peu avant l'absorption d'une molécule d'hydrogène, on n'obtient en effet que le dérivé éthylénique. On a proposé plus haut (cf. page 7) une interprétation de cette sélectivité basée sur la plus grande affinité du catalyseur pour les acétyléniques que pour les éthyléniques.

Le nickel de Raney se rapproche ici beaucoup plus du palladium de Bourguet (112) que du platine; il se différencie du fer préparé selon la technique de Raney, en ce que ce dernier catalyseur, s'il peut encore hydrogéner la liaison acétylénique, est incapable de saturer la fonction éthylénique (113).

L'acétylène, l'heptyne-1, l'octyne-2, le phényléthyme, le méthoxy-1-octyne-2 et l'heptynecarbonate de méthyle ont donné avec un très bon rendement les éthyléniques correspondants (43). Les dérivés obtenus ont la structure *cis* comme dans le cas des autres catalyseurs.

Le dicyclohexényl-acétylène et le cyclohexényl-1-cyclopentényl-2-acétylène, ont été hydrogénés sans difficultés en carbures saturés (61).

Une variante originale consiste à utiliser l'hydrogène produit lors de l'attaque de l'alliage nickel-aluminium par l'hydroxyde alcalin pour effectuer la réduction : Truchet a pu ainsi hydrogéner à fond certains acétyléniques comme le phénylacétylène (114).

III. — HYDROGÉNATION DU GROUPEMENT CARBONYLE -C-



L'anhydride carbonique fixe l'hydrogène dès 80° en présence d'amine (pipéridine, *n*-amylamine, phényl-4-amino-2-propanol-1...): on obtient ainsi le formiate de l'amine utilisée avec des rendements de 40 à 70 0/0 :



A 125° la réaction est plus rapide, mais il ne se forme plus que la formylamide, par suite de la déshydratation du formiate (116).

L'hydrogénation des aldéhydes et des cétones en alcools se fait très facilement et sans fatigue apparente du catalyseur.

Dans quelques cas, assez rares, la réaction s'effectue sous la

pression normale : on a hydrogéné ainsi la diméthoxy-1.3-propanone en éther diméthylque de la glycérine (117), l'acétoxy-3-androsténone-ol en acétoxy-3-androstènediol (118), le propionate d'œstrone en propionate d'œstradiol (119).

Mais presque toujours il est nécessaire d'opérer sous pression et à des températures plus ou moins élevées. Le nickel de Raney se révèle alors nettement plus actif que le nickel ordinaire employé dans les mêmes conditions. Par exemple, avec ce dernier catalyseur, à 175° et sous 100 at. il faut 8 heures pour hydrogéner 0,2 mol. d'acétophénone en phényléthanol (120) : avec le nickel de Raney, à 125°, la même réaction est terminée en 2 minutes.

A la température ordinaire, l'acétone ne s'hydrogène pas avec le nickel déposé sur kieselguhr; avec le nickel de Raney l'hydrogénation est complète en 11 heures ($P=2$ atm.) (15). A 100° et sous 40 at. on arrive au même résultat en 40 minutes (47).

On a hydrogéné également dans de bonnes conditions l'acide pyruvique en acide lactique (R^1 82 0/0, $P=150$ atm., $T=60^\circ$), l'acide lévulique en acide hydroxyvalérianique (R^1 84 0/0, $P=150$ atm., $T=75^\circ$) (121), le galactose en galactite ($P=116$ atm., $T=98^\circ$) (122), la dihydroéquiline en isoœstradiol (123), la méthyl-2-amino-3-pentanone-4 ($T=160^\circ$, $P=100$ atm.) (124), le phényl-2-benzoyl-4-furan (125) et plusieurs dicétones 1.3 ($T=50^\circ/125^\circ$, $P=150$ atm.). Dans ce dernier cas, on observe à côté de la production du diol-1.3 (R^1 13 à 90 0/0), des réactions accessoires sur lesquelles nous reviendrons plus loin (126) (cf. page 24).

L'endométhylène-5.6-tétraméthyl-3.4.9.10-naphtoquinone ne réagit que par un seul groupement carbonyle ($T=130^\circ$, $P=100$ at.) (127).

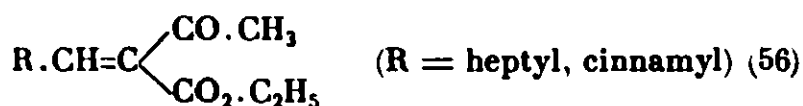
Cas des aldéhydes et des cétones éthyléniques.

Pour des positions équivalentes à l'intérieur d'une molécule, le groupement $C=O$ est bien plus difficile à hydrogéner que la liaison éthylénique. La différence de réactivité de ces deux groupements a permis de réaliser un certain nombre d'hydrogénations partielles.

Sous la pression normale et à la température ordinaire, le vinyl-2-phényl-2-butanal est facilement hydrogéné en éthyl-2-phényl-2-butanal (128); le vinyl-2-butène-2-al conduit dans les mêmes conditions à l'éthyl-2-butène-2-al (129).

L'oxyde de mésityle donne presque uniquement l'isobutyl-méthyl-cétone (51), la phorone la diisobutylcétone (130). La roténone (P et T ordinaires) est quantitativement hydrogénée en dihydroroténone, tandis qu'avec le nickel ordinaire qui n'agit que vers 100°, on obtient surtout le dihydroroténol, et qu'avec le platine on observe en outre l'hydrogénolyse du noyau furanique (55).

Les acides alcoylidène-acétylacétiques



La forme énolique de la dimésityl-1.4-butanetrione-1.2.4,

$C_9H_{11}.CO.CO.H=CH.CO.C_9H_{11}$ (131), la mésityl-isopropénylcétone, $C_9H_{11}.CO.C=CH_2$ (132) ne fournissent également à la température

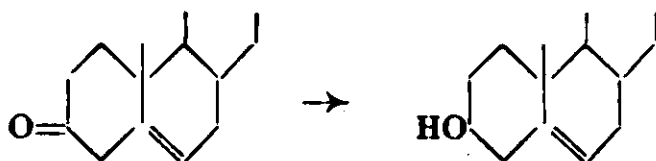


ordinaire que les dérivés cétoniques saturés correspondants.

La prénadiène-5.16-ol-3-one-20, même en présence d'hydroxyde alcalin ne donne que la prègnène-5-ol-3-one-20, la double liaison cyclopenténique étant la seule atteinte (133).

Evidemment si des groupements voisins viennent activer le groupement carbonyle ou diminuer la réactivité de la liaison éthylénique, le phénomène inverse pourra se produire.

L'hydrogénation de la cholestène-5-one, par exemple, ne porte que sur le carbonyle et conduit au cholestérol (134).

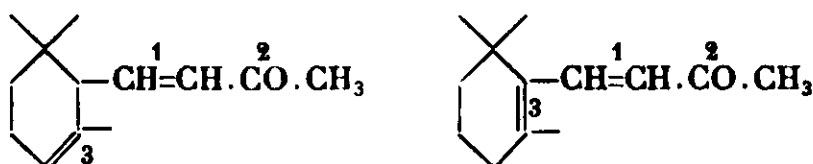


Le même groupement réagit de la même façon dans la prègnène-5-dione-3.20 ($T = 15^\circ$).

La fixation de l'hydrogène se fait à la fois sur les fonctions éthyléniques et carbonylées dans le phénylpropénal et dans le citronellal; mais dans le premier composé c'est la double liaison $-CH=CH-$ qui réagit le plus vite, tandis que dans le second, c'est la fonction carbonylée (135).

Des hydrogénations simultanées de ces deux groupements ont été observées avec l'acétoxy-3-androstène-ol-one (118), le verbénalose (146), la benzylidène acétone (51).

Mais la plupart du temps le nickel de Raney se montre suffisamment éclectique pour réagir sur un seul groupement à la fois; un exemple typique est fourni par les α et β -ionones:



La saturation de ces trois récepteurs de types très différents se fait pratiquement en trois phases. Sous 150 atm., à 65° , seule la double liaison 1 réagit; à 90° le carbonyle est transformé en alcool et ce n'est qu'à 240° que la double liaison nucléaire est atteinte (137).

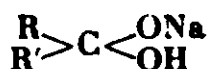
Activation du catalyseur. — Les exemples précédents montrent que, toutes choses égales d'ailleurs, le nickel de Raney est beaucoup moins actif vis-à-vis de la liaison $>C=O$ que des liaisons acétyléniques et éthyléniques.

MM. Delépine et Horeau ont montré que cette activité pourrait être notablement augmentée, en platinant légèrement le catalyseur, et en effectuant la réduction en milieu faiblement alcalin; l'intérêt et l'efficacité de cette technique sont considérables puisqu'il devient possible d'hydrogéner les aldéhydes et les cétones sous la pression

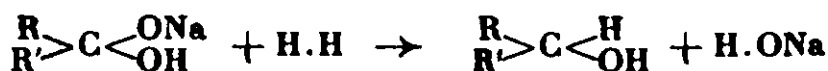
normale, à la température ordinaire, et bien souvent en moins de temps qu'avec le noir de platine (130).

Le platinage s'effectue très simplement en agitant quelques minutes le nickel de Raney avec une solution d'acide chloroplatinique : on lave ensuite à fond le catalyseur qui retient ainsi environ 1 à 2 0/0 de métal précieux. Le rôle du platine (réparti uniformément à la surface du nickel) paraît être celui d'un *promoteur*, et d'un promoteur spécifique du nickel de Raney, car le même traitement appliqué au nickel réduit est inefficace. Il ne saurait être question d'une superposition de l'activité du platine à celle du nickel ; aux doses utilisées, le platine, employé seul, ne pourrait catalyser une hydrogénation ; et d'ailleurs Delépine et Horeau ont constaté que l'iridium ou l'osmium, catalyseurs d'hydrogénation inférieurs au platine, exercent la même action que celui-ci ; le palladium, le rhodium, le ruthénium, agissent de la même façon, bien qu'à un degré moindre.

Quant à l'hydroxyde de sodium (0,2 à 0,4 cm³ de solution 10 N pour 1/10 de mol. aldéhydique ou cétonique), son action porte uniquement sur la liaison >CO ; selon M. Delépine, il se formerait un produit d'addition



dont l'hydrogénolyse serait très facile, par suite de la mobilité du groupement NaO-



On a pu hydrogéner ainsi sans difficultés la propanone, la dipropylcétone, l'oxyde de mésityle, la méthylhepténone, la benzylidène-acétone, l'amyldène-acétone, la propiophénone, l'acétophénone, la diphenylcétone, la benzylacétone, la benzophénone, le benzyle, le camphre, la cholestanone, la fluorénone, la henzoïne, l'acétylacétate d'étyle, l'acide lévulique, acétosuccinique, mésoxalique. L'anisaldéhyde, la crotonaldéhyde, le citral, et certains sucres comme le lévulose, le sorbose, le glucose et le galactose, réagissent tout aussi facilement. Les trois exemples ci-dessous font ressortir l'influence de l'alcalinité, et permettent la comparaison entre le noir de platine et le nickel de Raney platiné :

Substance	Masse	Catalyseur	Vit. début	Vit. avec HONa	Durée totale
Dipropylcétone	9,5 g.	4,5 g. Ni Ran.	0	145 cm ³ /min.	35'
	10,0	8 g. Pt			90'
Cyclohexanone.....	20,0	10 g. Ni Ran.	14	140 cm ³ /min.	80'
	10,0	2,5 g. Pt	30	75 cm ³ /min.	
Camphre	10,0	10 g. Ni Ran. + 0,2 Pt		100 cm ³ /min.	75'
	10,0	15 g. Pt			240'

Le méthanal et l'œuanthol réagissent difficilement ; la diisobutylcétone et la fenchone restent inaltérées (130).

Dans les conditions précitées, l' α -D-glucoheptulose donne un mélange de α -glucoheptitol et de β -glucoheptulitol (138) ; les cétones

du type $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$ et C_6H_5) donnent facilement les alcools correspondants (139).

L'antraquinone fixe 3 mol. d'hydrogène, mais le tétrahydroquinol n'a pu être isolé (91). L'œstrone à 80-90° donne 80 0/0 d'œstradiol et 20 0/0 de β -œstradiol (140).

IV. — HYDROGÉNATION DES LIAISONS $>\text{C}=\text{N}$ -

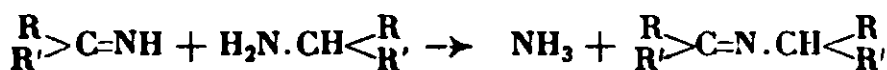
1. *Oximes*. — Bien que les aldoximes soient susceptibles de se transposer en amides au contact du nickel de Raney (cf. page 29), il est cependant possible de les hydrogéner à la température ordinaire et sous la pression normale.

L'heptanal-oxime, la benzaldoxime et la furfural-oxime ont donné dans ces conditions (en sol. alcoolique étendue) un mélange d'amines primaires et secondaires (rendement 80 0/0) (141). La triméthylacétaldoxime à 105° conduit à la néopentylamine (142).

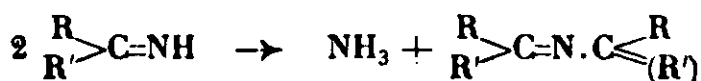
Les cétoximes, qui ne sont pas transposées par le catalyseur, sont rapidement hydrogénées à chaud et sous pression (141).

Oxime	Masse	P	T	Durée	Rdt en amine prim.
Acétone-oxime.....	18 g.	64 at.	85°	9'	89 0/0
Butanone-oxime.....	13,5 g.	56	70°	12'	94 0/0
Acétophénone-oxime.....	13,5 g.	64	85°	8'	97 0/0
Benzophénone-oxime.....	10 g.	56	75°	2'	87 0/0
Cyclohexanone-oxime.....	11,3 g.	60	70°	2'	62 0/0
					(+ 23 0/0 cyclohexanol)

Dans les cinq exemples précédents, *il ne s'est pas formé d'amine secondaire ou tertiaire*, contrairement à ce qui se passe avec le platine ou le nickel réduit. La formation des amines supérieures est généralement attribuée à la condensation de la cétimine formée dans un premier temps avec l'amine



ou encore à la production de cétisocétimine

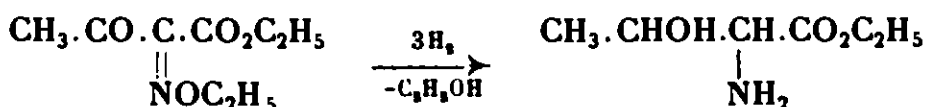


Ces deux produits sont en effet facilement hydrogénables en amines secondaires. Puisque celle-ci ne se fait pas, on est conduit à admettre que la vitesse d'hydrogénation de la cétimine par le nickel de Raney est très supérieure à sa vitesse de condensation avec l'amine déjà formée. Ceci est assez vraisemblable étant donné la rapidité de l'hydrogénation (141).

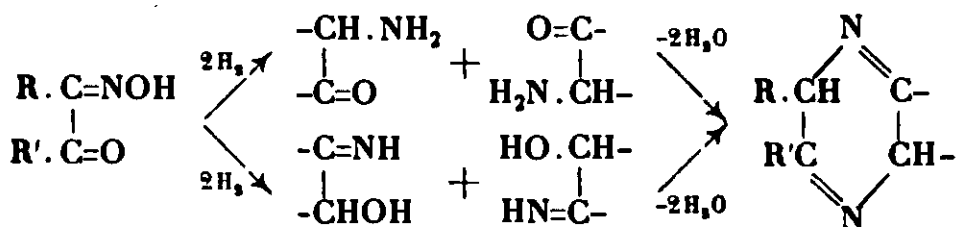
Les oximes de la diméthyl-benzyl-éthyl-cétone (139), de la pinacolone, de la méthyl-isobutyl-cétone, de la méthylhexylcétone, de la *l*-carvone (142) ont été réduites également en amine, dans des conditions différentes et avec de moins bons rendements.

A 90° (P = 300 at.) l' α -oximino-acétylacétate d'éthyle ne fournit

que 37 0/0 d'amino-2-butanol-3-oate d'éthyle ; le rendement atteint 75 0/0 lorsqu'on utilise le dérivé éthoxy-iminé (143) :

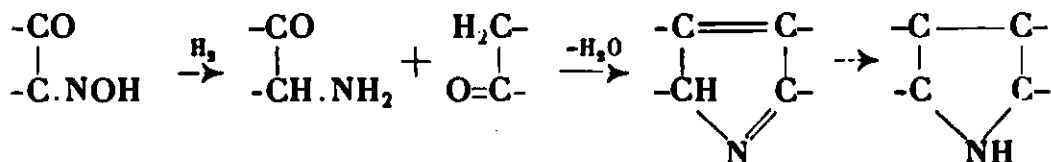


Les isonitrosocétones, ainsi que les α -dioximes se réduisent facilement ($T = 70-90^\circ$ $P = 100$ at.) : on obtient peu de diamine : car il se forme surtout des pyrazines résultant de la condensation des produits intermédiaires (147) :



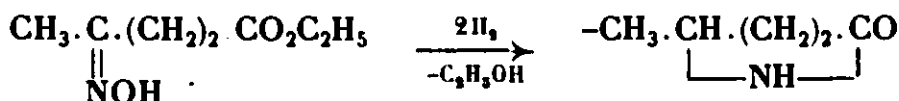
Winans et Adkins ont hydrogéné ainsi la diméthylglyoxime (18 0/0 diaminobutane ; 76 0/0 tétraméthylpyrazine), la benzylmonoxime (36 0/0 diphényl-1.2-amino-1-éthanol-2 : 42 0/0 tétraphénylpyrazine), l'isonitrosoacétophénone (54 0/0 diphénylpyrazine) et l'oxyminohydrindone (78 0/0 di-indénopyrazine) (144).

Lorsque l'hydrogénation de l'isonitrosocétone est faite en présence d'une cétone, dont le $-\text{CH}_2-$ situé en α est très réactif, ce n'est plus une pyrazine qui se forme, mais une pyrrolidine (144).



C'est en somme la synthèse de Knorr (145) effectuée par hydrogénation catalytique.

L'oxy-imino-4-valérate d'éthyle, conduit par un mécanisme analogue à la méthylpyrrolidone (144).



2. *Imines*. — L'hydrogénation en milieu ammoniacal de la benzyl-méthyl-cétone et de l' α -hydroxyphényl-éthyl-cétone (T et P ord.) a conduit aisément aux amines prévues.



La même réaction a pu être réalisée avec l'éthylamine au lieu d'ammoniaque (146). Par contre l'acétophénone, l' α - et la p -méthoxypropiophénone, la m - et la p -hydroxypropiophénone réagis-

sent peu ou pas du tout. Le platinage du catalyseur est sans effet (146).

V. — HYDROGÉNATION DES LIAISONS $-C\equiv N$

La réduction de l'acétonitrile et du cyanure de benzyle en éthylamine et phényléthylamine se fait avec un excellent rendement à la température ordinaire et sous la pression normale (147), tandis que le nickel réduit n'agit pratiquement pas au-dessous de 75° (75 p. 53). L'hydrogénation des nitriles amylique, isoamylique, phényléthylique, éthyl-3-heptylique, et éthyl-2-butylique ($T = 120-125^\circ$ $P = 200$ at.) conduit régulièrement aux amines correspondantes (142) (195). L'amine primaire constitue le produit principal; au contraire le cyanure de triméthylène fournit seulement 16 0/0 de cadavérine et 57 0/0 de piperidine (75 p. 54).

En général, la réduction du groupement $-C\equiv N$ semble plus difficile que celle des liaisons $-CH=CH-$, mais plus aisée que celle du groupement $>C=O$.

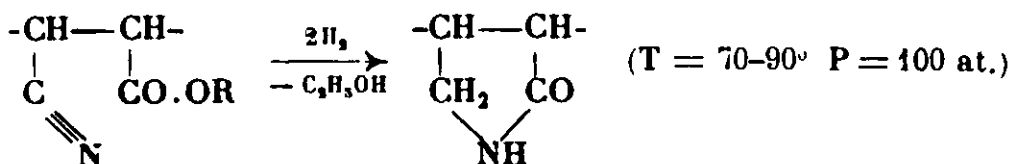
A 15° (40 at.), le diallylacétonitrile ne fixe que $2 H_2$ pour donner le dipropylacétonitrile; la dipropyléthylamine ne se forme convenablement sous la même pression que vers 110° (47). Un essai effectué dans mon laboratoire, a montré que la saturation des deux fonctions éthyléniques était alors 12 fois plus rapide que celle du groupement $-C\equiv N$ (C. Chaussin).

Les cétonitriles $(CH_3)_2.CH.CO.CH.CN(R=C_3H_7, C_2H_5, CH_3)$, à 35°

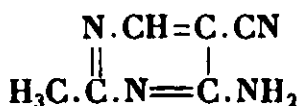
conduisent aux aminocétones. A 200° on obtient l'aminoolcool (174).

Les nitriles $CH_2=N.CH_2CN$, $(C_2H_5)_2.N.CH_2CN$ et $(C_5H_{10}N)CH_2CN$ ($T = 80-100^\circ$ $P =$ at.) fournissent également des mélanges d'amines primaires, secondaires et tertiaires (144).

Les nitriles acides 1.4 conduisent directement aux pyrrolidones (144).



La formation de dérivés iminé intermédiaires a été mise en évidence par M. Delépine (185) au cours de la réduction de la méthyl-2-amino-4-cyano-5-pyrimidine en milieu ammoniacal (T et P ordinaires) :



Une partie du dérivé iminé précipite en effet à l'état de complexe nickelleux (cf. page 32) qui échappe ainsi à la réaction.

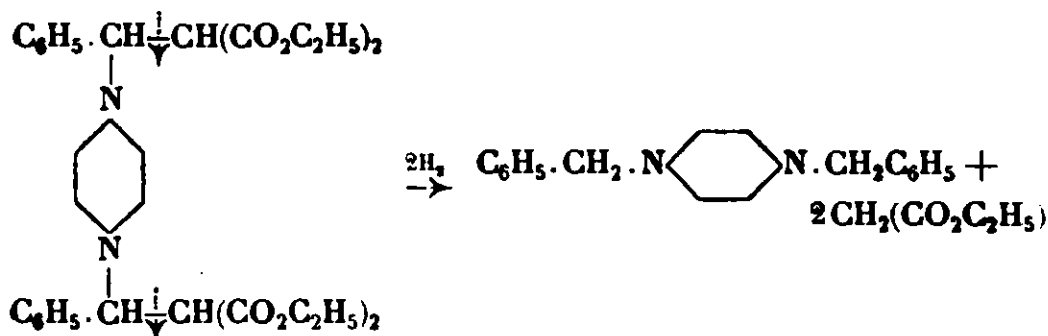
Hydrogénation substituant (hydrogénolyse).

Bien que l'ouverture des doubles et des triples liaisons puissent être envisagées jusqu'à un certain point comme une hydrogénolyse, on réserve généralement ce terme pour désigner la rupture des simples liaisons, entraînant la scission d'une molécule en deux ou plusieurs autres.

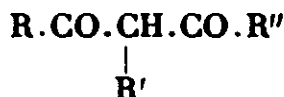
i. — HYDROGÉNOLYSE DES LIAISONS $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array}$.

En général, cette rupture (qui est à la base du cracking) se fait à des températures élevées ; les exemples ci-dessous montrent que dans certains cas le nickel de Raney la détermine à des températures assez basses. Il faut toutefois que l'affinité des deux carbones liés soit suffisamment affaiblie par le voisinage de substituants convenables.

L' α, α' -diphényl-1.4-pipérazylène-diméthyl-dimalonate d'éthyle à 100° et sous 70 at. est partiellement (10 0/0) rompu en dibenzylpipérazine et malonate d'éthyle (163) :

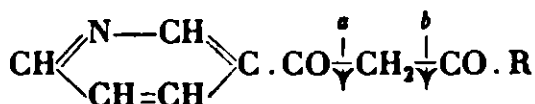


A 60° (P = 150 at.) les dicétones 1.3 (126).



se scindent en (R.CH₂OH + R'.CH₂.CHOH.R'') ou bien en (R''CH₂OH + R.CHOH.CH₂.R') ; le rendement de la rupture peut aller jusqu'à 68 0/0. Si R' = H, l'hydrogénolyse n'a lieu qu'à 125°.

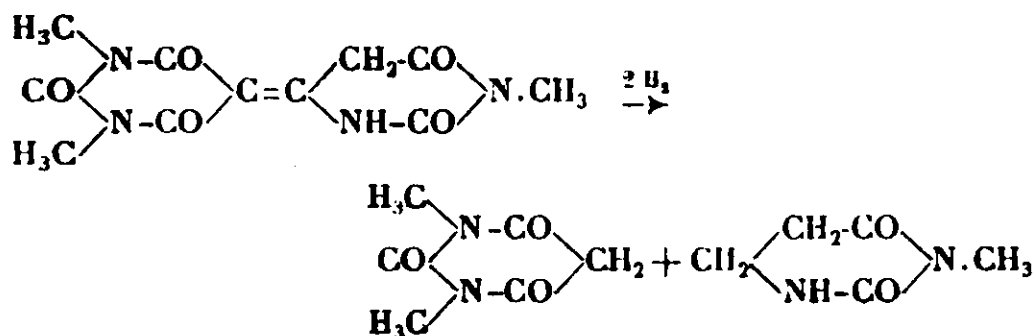
Les dicétones 1-3 du type



réagissent de la même façon (164) à 150° (P = 150 at.), Lorsque R = *n*.C₄H₉, *iso*.C₄H₉, *ter*.C₄H₉, *n*.C₅H₁₁, C₆H₅ ou C₉H₁₁ (mésityle),

la rupture selon *a* atteint 21 à 33 0/0 de la cétone ; l'hydrogénolyse selon *b* porte sur 19 à 30 0/0 lorsque $R = n.C_4H_{10}$ ou *iso*. C_4H_9 .

Dans l'acide triméthyl-dibarbiturique, l'hydrogénation de la liaison éthyénique ($T = 150$, $P = 120$ at.) s'accompagne d'une rupture intégrale de la molécule en acide diméthyl-N.N-barbiturique et méthyl-dihydrouraeile (165).



A 250° ($P = 200$ at.) les alcools *primaires* sont réduits en carbures contenant un atome de carbone de moins que l'alcool initial (166) (75, p. 80) :



Les cyclohexylpropanol, dodécanol, tétradécanol, octadécanol et l'époxy-1.4-heptanol-7 ont donné dans ces conditions l'éthylcyclohexane (80 0/0), l'heptadécane (90 0/0), le tridécane (90 0/0), l'heptadécane (80 0/0) et l'époxy-1.4-hexane (80 0/0). Les diols réagissent d'une façon analogue, mais avec un moins bon rendement ; avec les diols primaires-secondaires, il se forme seulement un alcool secondaire (166) : Adkins a pu obtenir ainsi l'octane (90 0/0), le pentane 21 0/0 et l'heptadécane (75 0/0) à partir du décanediol-1.10, de l'heptanediol-1.7 et de l'octadécanediol-1.12 ; l'heptanediol-1.4 donne seulement 66 0/0 d'hexanol-3.

Toutefois on ne peut affirmer qu'il s'agit d'une hydrogénolyse directe ; on peut parfaitement interpréter les phénomènes précédents, à l'aide des deux réactions suivantes que catalyse en effet le nickel de Raney, même aux températures peu élevées (44).



2. — HYDROGÉNOLYSE DES LIAISONS CARBONE-OXYGÈNE.

A. *Rédaction des alcools en carbures correspondants.* — L'élimination d'un groupe hydroxyle par l'hydrogène, assez fréquente avec le noir de platine ;



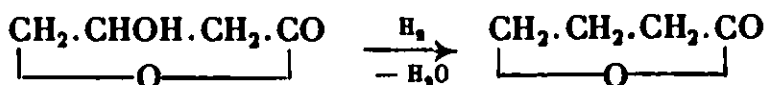
(*) CO s'hydrogénant ultérieurement en méthane.

se fait beaucoup plus difficilement avec le nickel de Raney ; on parvient souvent avec ce catalyseur à hydrogéner les alcoolséthyléniques sans obtenir de carbures (cf. page 8).

Cependant lorsque l'hydroxyle est très mobile, comme dans l'α-tétralol, la réduction est inévitable, même à 65° (87).

A 250° (P = 200 at.) le tétrahydrofuryl-1-propanol-3 donnent seulement des traces de tétrahydrofurylpropane (100).

La production de butyrolactone (54 0/0) au cours de l'hydrogénation de l'acide dihydroxy-3.4-butyrique et de son ester acétique (T = 170°, P = 130 atm.). (167).



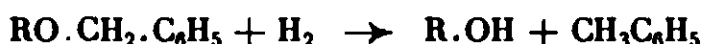
est très probablement due à la formation d'une lactone éthylénique intermédiaire ; en effet les acides α et γ hydroxylés ne sont pas réduits, alors que l'acide hydracrylique et l'acide malique (facilement déshydratables) donnent quantitativement à 175° les acides propionique et succinique (121).

Dans le cas du tétrahydroionol, Kandel a pu montrer que la réduction en ionane résultait bien d'une déshydratation suivie d'une hydrogénation immédiate de l'ionène formé (137).

C'est sans doute par un mécanisme analogue qu'il faut interpréter la formation d'acide lactique (71 0/0) dans l'hydrogénation de l'acide tartrique à 235° (121).

B. *Fonction éther-oxyde* $\text{>C} - \text{O} - \text{C} <$. — Cette fonction n'est atteinte que lorsque la liaison oxydique est activée par le voisinage d'un groupement éthylénique ou d'un autre résonateur ; et encore dans ce cas, est-elle moins souvent altérée qu'avec le noir de platine.

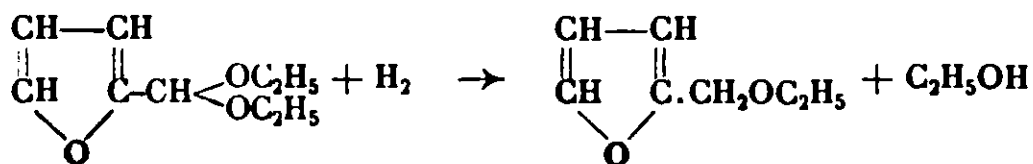
L'hydrogénéolyse des éthers R-O-R' ne se produit qu'au delà de 200° lorsque R et R' sont des restes alcoylés ou des radicaux phényle. Si R' = C₆H₅.CH₂, la rupture



se fait quantitativement à 100-150° sous 150 atm. (R = n C₄H₉, sec. C₄H₉, C₆H₅.(CH₂)₃, n. C₁₂H₂₅, CH₃, o. CH₃.CO.C₆H₄, HO.(CH₂)₃, C₆H₅O.(CH₂)₃, C₂H₅O(CH₂)₃, C₆H₅, naphtyle, o, m et p-tolyle) (83).

On a vu plus haut qu'à 100-120° le noyau tétrahydrofuranique ne subit pratiquement pas d'hydrogénéolyse, alors qu'avec les autres catalyseurs cette réaction est fort importante.

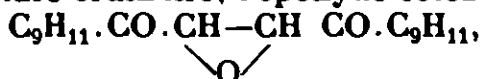
Les liaisons oxydique du type acétal sont plus facilement rompues : l'acétal éthylique du furfural, à 175°, par exemple, donne 97 0/0 d'oxyde d'éthyle et de furfuryle (75, p. 75). Des traces d'amines empoisonnent le catalyseur pour cette réaction.



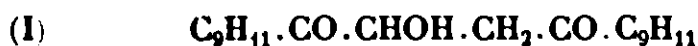
Parmi les hétérosides, le salicoside, qui est hydrogénolysé avec le platine reste inaltéré quand on emploie le nickel de Raney (168); l'arbutoside, le populoside, le picéoside, le coniféroside, l'aesculoside, le rhaponticoside et le phloridzoside se comportent d'une façon analogue (il y a seulement hydrogénation des divers groupements non saturés), tandis que la liaison oxydique se rompt dans le vanilloside, l'aucuboside et l'amygdaleside (169). Dans le cas de l'aucuboside, M. Janot a pu constater que le nickel de Raney employé seul suffisait à provoquer l'hydrolyse; le catalyseur agit alors comme l'émulsine, mais beaucoup plus énergiquement (170).

Hydrogénation des oxydes d'éthylène.

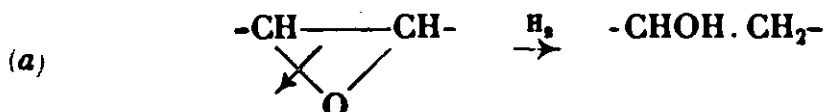
Dès la température ordinaire, l'époxyde cétonique :



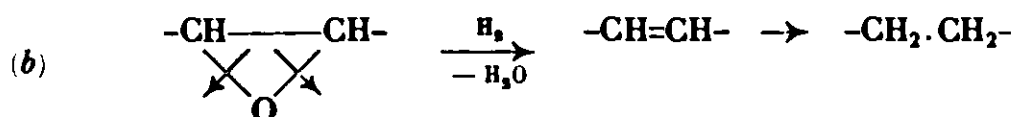
donne un mélange en parties égales de



Comme la réduction de I ne conduit pas à II, il semble qu'à côté de l'hydrogénolyse classique de la fonction époxyde



le nickel de Raney catalyse aussi la désoxydation



L'époxyde $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ réagit surtout selon

le schéma b: dans les mêmes conditions, le platine respecte le lien oxydique et n'agit que sur le groupement cétonique (171).

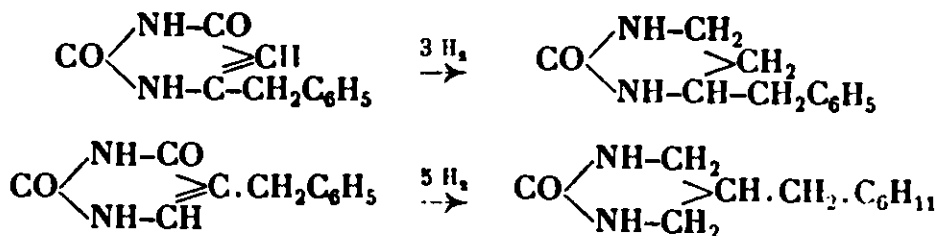
C. *Rédaction du groupement carbonyle* $>\text{C}=\text{O} \rightarrow >\text{CH}_2$. — Sauf dans le cas des deux premiers exemples, il est assez difficile de dire s'il s'agit d'une désoxydation comparable à celle que nous venons de voir à propos des oxydes d'éthylène, ou bien si la réduction se fait par l'intermédiaire d'un alcool.

A 125° (P = 50-60 atm.) l'acétophénone et la benzophénone se réduisent en éthylbenzène et diphenylméthane (cf. p. 18). A la même température (P = 150 atm.) les dicétones $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ sont partiellement réduites en cétones $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ lorsque R = iso. C_3H_7 (30 0/0), iso. C_4H_9 (42 0/0), cyclohexyle (38 0/0) et mésityle (79 0/0): c'est au contraire le carbonyle voisin de R qui est réduit lorsque R = C_6H_5 ou $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$; on obtient alors les cétones

R.(CH₂)₂.CO.CH₃ avec des rendements de 33 et 57 0/0 (126). Les nicotinyl-cétones (NC₅H₄).CO.CH₂CO.R, réagissent de la même façon (164).

La réduction des acétylpyrrols en éthylpyrrols semble se faire encore plus facilement (106) (196).

Le benzyl-6-uracile et le benzyl-5-uracile (ainsi que leurs dihydrures) sont réduits à 225° (P = 165 at.) en benzyl-6-céto-2-hexahydropyrimidine et en cyclohexyl-5-céto-2-hexahydropyrimidine (83).



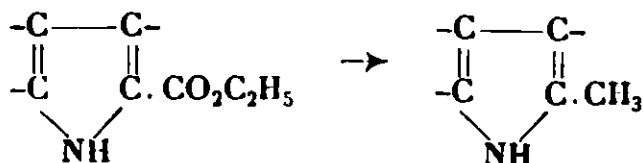
L'hydrogénation de l'oxyde carbone à 180° (phase gazeuse) sur le nickel de Raney ne donne guère que 75 cm³ de carbures liquides par mètre cube du mélange (CO + H₂). Une addition de carbonates alcalins, de cuivre, ou de manganèse au catalyseur n'améliore pas le rendement. Au contraire la présence de cobalt ou une imprégnation de nitrate de thorium sont très avantageuses : Fischer a pu obtenir jusqu'à 100 cm³ de liquide par m³ de gaz, en utilisant un catalyseur venu d'un alliage Ni-Co-Si (1/1/2). L'avantage du nickel squelettique sur les autres catalyseurs complexes serait, d'après ce même auteur, une plus grande conductibilité calorifique permettant une circulation plus rapide des gaz, ainsi qu'une régénération très facile (16) (115).

D. Réduction du groupement carboxyle -CO₂H → CH₂OH. — Le nickel de Raney est bien moins avantageux que le chromite de cuivre (172) pour la réduction des esters en alcools (Bouvault et Blanc catalytique) : la réaction se fait en effet à une température trop élevée pour que l'alcool ne soit pas atteint.

A 200° la butyrolactone et la valérolactone donnent péniblement de petites quantités de tétrahydrofuran (9 0/0) et de méthyltétrahydrofuran (17 0/0) (75, p. 77).

L'acide phtalique a été réduit en phtalide (173) ; la phényléthyl-N-succinimide et la phényléthyl-N-glutarimide (T = 200°. P = 200 at.) conduisent plus facilement aux alcoyl-N-pyrrolidone (79 0/0) et pipéridone (74 0/0) (78).

Les pyrrolcarbonates d'éthyle ne donnent plus d'alcool, mais le carbure :



Le rendement est d'ailleurs mauvais par suite de la décarboxylation d'une partie de l'acide (106).

5. — HYDROGÉNOLYSE DES DOUBLES LIAISONS AZOTE-OXYGÈNE

A. *Dérivés nitrosés.* — La nitroso-diméthylaniline, à 25°, est rapidement hydrogénée en *p*-aminodiméthylaniline (75, p. 95).

B. *Dérivés nitrés.* — Le nitrobenzène est facilement réduit en aniline à la température ambiante et sous une dizaine d'atmosphères (47).

A partir des dérivés nitrés correspondants on a préparé sans difficulté le *m*-aminophénoxy-1-éthanol-2 ($T = 15^\circ$, $P = 2$ at.) (148), le diamino-3.3'-diméthoxy-4.4'-diphénylméthane ($T = 110^\circ$, $P = 50$ at.) (149), l'aminoguanidine ($P = 100$ at., $T = 15^\circ$) (150) et le diamino-*o.o'*-diphénylméthane (62), et plusieurs aminobenzofurans (15).

Souvent le nickel de Raney se montre plus efficace que le platine : le rendement de la réduction de la nitroguanidine en aminoguanidine, qui est de 100 0/0 avec le nickel de Raney, n'atteint que 60 0/0 avec le platine (150) ; la différence est encore plus grande dans le cas de l'alcool nitro-3-méthoxy-4-benzyle (149). L'acide triméthyl-2.4.5-dinitro-2.6-phénylacétique, qui en présence de platine donne seulement le nitro-5-triméthyl-1.6.7-oxindol, est entièrement réduit en amino-5-triméthylloxindol par le nickel de Raney (152).

On n'a signalé la production de dérivés intermédiaires que dans le cas de la nitroguanidine (153) et de ses dérivés, la méthyl- et l'éthyl-nitroguanidine (154) ; l'hydrogénation ménagée permet d'isoler le dérivé nitrosé avec un rendement de 50 0/0.

Activation du catalyseur.

Un platinage du catalyseur augmente son activité ; toutefois, il semble que l'addition de l'acide chloroplatinique au mélange du catalyseur et des réactants donne un meilleur résultat (155) que la technique de Delépine et Horeau. Les résultats ci-dessous font ressortir l'heureuse influence du chlorure de platine sur la réduction des dérivés nitrés (14) :

Composé	$C_6H_5NO_2$	Nitrotoluène			Nitraniline			Nitrophénol			Nitrophénétol		
		<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
Vit. sans Cl_2PtH_2	115	159	125	65	115	109	41	319	90	42	227	60	23
Vit. avec Cl_2PtH_2	119	246	145	151	211	49	179	340	342	182	310	198	249

Une addition de sulfate de cuivre augmente de 30 0/0 la vitesse de réduction du *p*-nitrophénol ; le soufre, et les sels de sodium des acides sulfureux, hydrosulfureux, sulfurique, nitrique, arsenique et chlorhydrique sont sans influence ; les nitrites, les arsenites, et les cyanures alcalins diminuent la vitesse de la réaction (156).

Influence des groupements voisins.

Une différence de réactivité entre les divers groupements $-NO_2$ d'une même molécule permet une hydrogénation progressive : le trinitro-2.4.6-*m*-xylène donne d'abord le nitro-2-diamino-4.6-*m*-xylène

(P = 2 at., T = 60-70°, durée 70'), puis le triamino-*m*-xylène (durée 220') : à 90° sous 3 at. il ne faut plus que 45' pour que la réduction soit totale (157).

Les nitrocétones se réduisent aisément en aminocétones. On a obtenu avec un rendement théorique la méthoxy-4-hydroxy-2-amino-5-benzophénone (158), et aussi les dibydroxy-2.4-amino-5-acétophénone et propiophénone (159).

Si la molécule renferme un carboxyle en position 4 ou 5 par rapport au radical -NO₂, on obtiendra seulement le produit de cyclisation (156); l'acide *o*-nitro-benzylidène-malonique donne ainsi avec un rendement de 95 0/0 l'acide tétrahydroquinoionecarbo- nique (108).

La présence d'un groupement arsenical ne gêne pas l'action du nickel de Raney, qui se prête d'une façon remarquable à la prépa- ration des aminoarsenicaux si importants aujourd'hui; la réduc- tion se fait à 15° et sous la pression normale (156) (160);

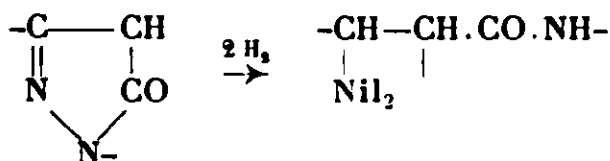
Dérivé nitré	Rdt en aminodérivé
Acide nitro-3-phénylarsinique.....	95 0/0
— nitro-3-hydroxy-4-phénylarsinique.....	92 0/0
— nitro-3-isoamylamino-4-phénylarsinique.....	99 0/0
— nitro-3-(hydroxyéthylamino)-4-phénylarsinique.....	96 0/0
— nitro-5-(hydroxyéthylamino)-2-phénylarsinique.....	80 0/0
— nitro-5-(hydroxypropyloxy)-4-phénylarsinique.....	52 0/0

L'acide nitro-dibenzofuran-arsinique a été également réduit avec un rendement quantitatif en dérivé aminé (161).

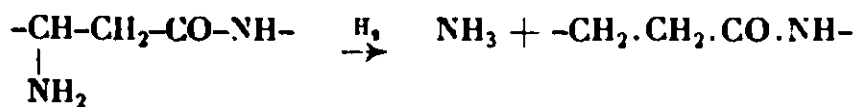
Enfin certains dérivés chloronitrés, comme le chloro-2-nitro-1-naphtalène (T = 15°. P = 2 at.) (162) et l'acide chloro-2-nitro-5-phénylarsinique (156) ont pu être réduits quantitativement en dérivés chloronitrés correspondants.

6. — HYDROGÉNOLYSE DE LIAISONS DIVERSES.

A. *Liaison* >N-N-. — La rupture de la liaison N-N des pyrazo- lones se fait dès 150° (P = 150 at.).



La phényl-1-méthyl-3-benzylidène-4-pyrazolone donne ainsi 80 0/0 d' α -benzyl- β -aminobutyranilide. S'il n'y a pas de substitution en 4, l'hydrogénolyse porte non seulement sur la liaison N-N, mais encore sur le groupe >CH-NH₂.

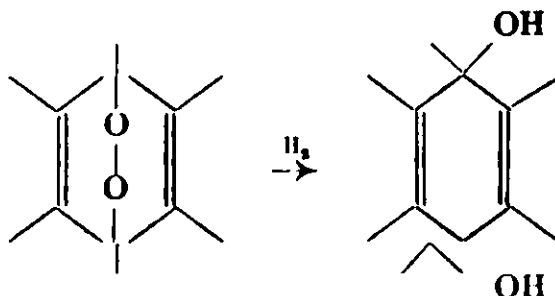


La phényl-1-méthyl-3-pyrazolone et la diphenyl-1.3-pyrazolone

conduisent aux anilides prévues avec des rendements de 68 et 95 0/0 (144).

Il semble aussi que la liaison $=N-NH-$ des hydrazones puisse se briser dans les mêmes conditions (80).

B. *Liaison*. $-O-O-$. — Par hydrogénation à la température ordinaire des photoxydes du tétraphénylnaphtacène, de l'anthracène et du mésodiphénylanthracène, M. Dufraisse a obtenu les diquinols correspondants (91) :

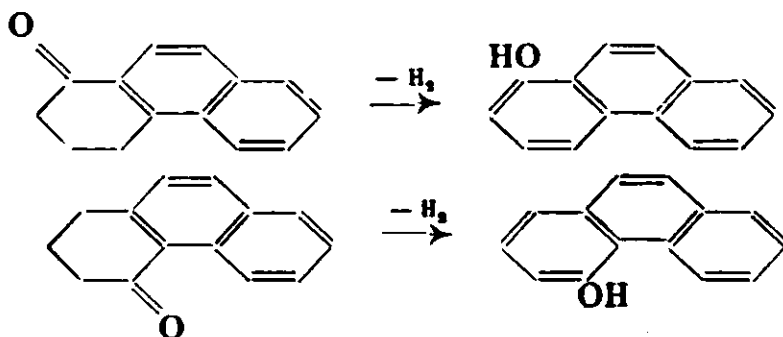


QUATRIÈME PARTIE

Déshydrogénation catalytique.

On ne possède que très peu de documents sur l'activité du nickel de Raney comme agent de déshydrogénation.

A la température d'ébullition du xylène les tétrahydrophénanthrones-1 et 4 conduisent aux phénanthrols-1 et 4, mais l'emploi du nickel paraît moins avantageux que celui du palladium (193).



Ni la pipéridine, ni la décaline ne sont déshydrogénées par ébullition avec le catalyseur (190).

Par contre le nickel de Raney provoque la déshydrogénation des alcools à des températures beaucoup plus basses que le nickel réduit (44).

Dans le cas des alcools primaires, une partie de l'aldéhyde se scinde en carbure et oxyde de carbone et l'autre partie se condense en aldol et produits de crotonisation.

Avec les alcools secondaires la réaction est plus régulière, les cétones ne paraissant pas être décomposées par le catalyseur, même à 180°.

Par distillation lente du mélange d'alcool et de nickel, on a pu

déshydrogéner presque intégralement le butanol-2 ($T = 90^\circ$; rendement 90 0/0 de butauone), l'hexanoi-3 ($T = 130^\circ$; 80 0/0 d'hexanone-3) et les octanols-2 et 3 ($T = 176^\circ$; 95 0/0 d'octanone-2 et 3). Le propanol-2 traité de la même façon ($T = 80^\circ$) donne 30 0/0 de propanone (44).

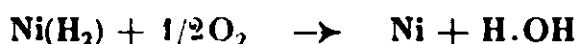
Il est assez curieux que l'addition au mélange alcool-nickel de récepteurs d'hydrogène comme le pinène, l'hexène, l'heptyne ou l'octyne, bien loin de favoriser la déshydrogénation de l'alcool, la ralentisse (cas des éthyléniques) ou même l'arrête totalement (cas des acétyléniques).

Pour interpréter ce phénomène, on a émis l'hypothèse d'une fixation de l'acétylénique sur les centres actifs du catalyseur, ce qui paralyserait son activité (44).

Il faut encore mentionner ici la production d'aldéhydes ou de cétones dès la température ordinaire, lorsqu'on agite à l'air un mélange d'alcool et de nickel de Raney; le phénomène est beaucoup plus intense en présence d'oxygène pur (183); il y a probablement déshydrogénation de l'alcool



et l'oxygène interviendrait pour détruire l'hydrure de nickel (ou l'hydrogène adsorbé)

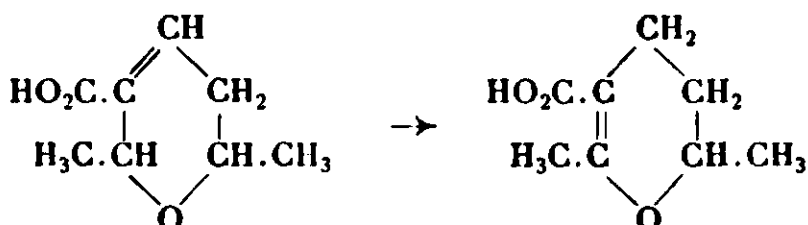


CINQUIÈME PARTIE

Migration d'atomes d'hydrogène sous l'influence du nickel de Raney.

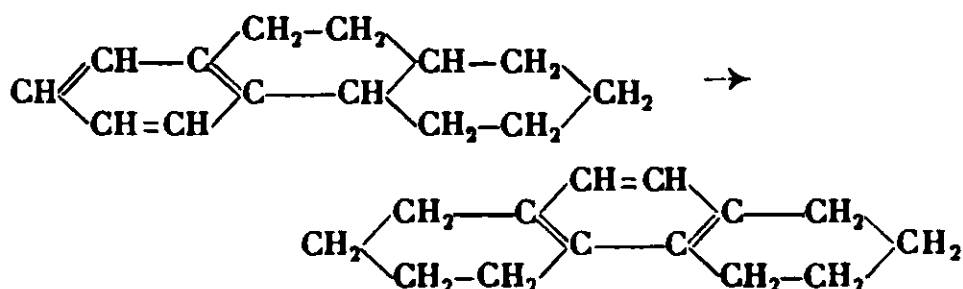
I. — MIGRATIONS INTRAMOLÉCULAIRES D'HYDROGÈNE.

A. *Déplacement des doubles liaisons.* — A la température ordinaire, l'acide époxy-2.5-heptène-3-carbonique-3 est partiellement isomérisé (21 0/0) en acide époxy-2.5-heptène-2-carbonique-3.



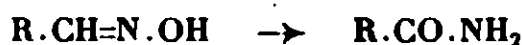
A 100° l'isomérisation atteint 60 0/0 au bout d'une heure (57).

L'octahydrophénanthrène asymétrique, maintenu à 130° au contact du nickel de Raney se transpose lentement en octahydrure symétrique (15 0/0 en 5 heures; 28 0/0 en 19 heures).



Ce dernier isomère soumis au même traitement ne donne jamais plus de 3 à 4 0/0 d'hydrure symétrique (80).

B. *Transposition des aldoximes en amides*. — Le nickel de Raney provoque la transposition des aldoximes en amides correspondantes (179) :



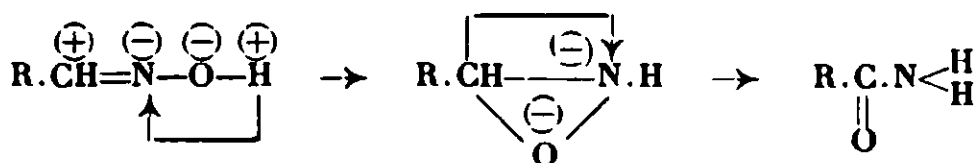
Cette réaction se fait dès la température ordinaire, mais lentement ; il faut en effet 48 heures pour que la transposition de la furfuraldoxime (en solution alcoolique) soit quantitative. C'est probablement à cause de cette faible vitesse d'isomérisation que les aldoximes peuvent être hydrogénées sans difficulté à la température ambiante.

A 100° la transposition se fait en une heure ou deux ; et en l'absence de solvant, la réaction devient facilement tumultueuse :

Oxime	Température	Durée	Rendement en amide isolée
Acétaldoxime	100°	2 h.	88 0/0
—	140°	5'	88 0/0
Heptanaldoxime	100°	1 h. 30	100 0/0
—	150°	5'	90 0/0
Benzaldoxime	35°	3 h.	25 0/0
—	160°	5'	75 0/0
Furfuraldoxime	15°	48 h.	80 0/0
—	100°	2 h.	96 0/0

Une partie du catalyseur se fixe sur l'oxime pour donner une combinaison rouge qui paraît jouer un rôle actif dans la transposition (179).

Il s'agit ici d'une double migration d'hydrogène, se faisant peut-être par l'intermédiaire d'une isoxime :

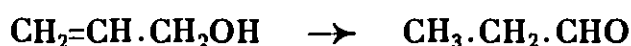


Les cétooximes $\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} > C=NOH$ dans les mêmes conditions ne se transposent pas ; si l'on admet l'hypothèse précédente, on est amené à conclure que le nickel de Raney peut favoriser la migration des atomes d'hydrogène, mais non celle des groupements carbonés.

Le catalyseur agit aussi très nettement en milieu alcalin comme le montrent les résultats ci-dessous (190) :

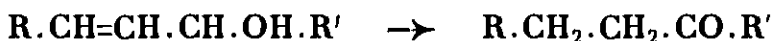
Oxime	NH ₂ dégagé au bout de 2 heures (en 0/0)	
	sans catalyseur	en présence de Ni Raney
Furfuraldoxime	17	99,5
Benzaldoxime	16	96,5
Butanaldoxime	14,6	99,4
Heptanaldoxime	14	97,1

C. *Isomérisation des alcools α-éthyléniques.* — L'alcool allylique s'échauffe fortement au contact du nickel de Raney : si la masse du catalyseur est suffisante l'échauffement peut aller jusqu'à l'ébullition du liquide (183) :



C'est sans doute à cette transformation d'une partie de l'alcool allylique en propanai qu'il faut rapporter l'insuccès de M. Dupont dans l'hydrogénation de cet alcool (51). Distillé lentement sur le nickel de Raney, l'alcool allylique a donné le propanai avec un rendement de 82 0/0 (température de l'opération : 92-95°) (44).

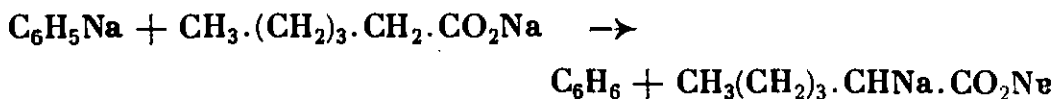
La transposition des alcools secondaires α-éthyléniques est un peu moins facile. A 100° le pentène-1-ol-3 fournit 48 0/0 de pentanone-3, l'hexène-2-ol-4, 51 0/0 d'hexanone-4. Ces mêmes cétones sont obtenues avec des rendements de 62 et 85 0/0 en distillant simplement l'alcool sur le catalyseur (44) :



Avec le nickel réduit, comme l'a constaté M. Delaby (178), la même réaction ne se fait bien que vers 200-210°.

II. — MIGRATIONS INTERMOLECULAIRES D'HYDROGÈNE.

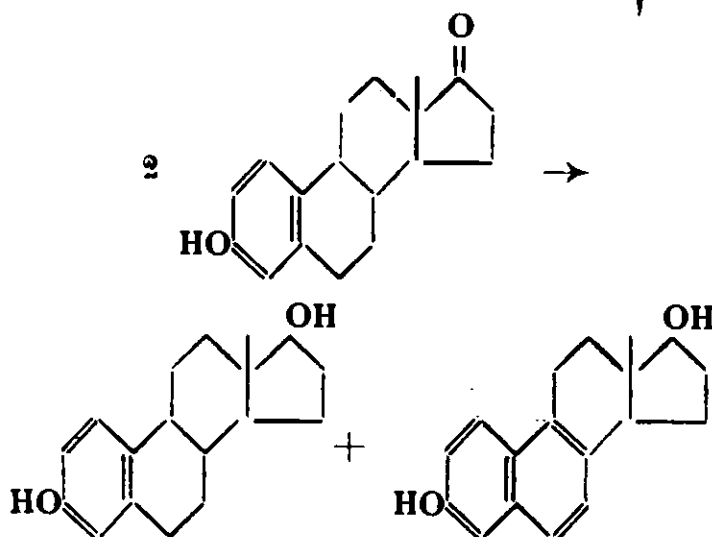
A. *Doubles décompositions.* — Le rendement de la réaction



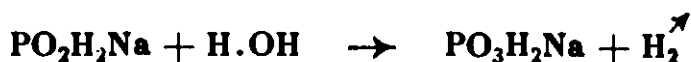
est doublé lorsqu'on opère en présence de nickel de Raney (180). L'action du catalyseur se fait également sentir dans la sodation du benzoate de sodium par le phénylsodium.

B. *Dismutations.* — A 250°, sous 100 atm. (pression d'azote) le dihydrophénanthrène est presque entièrement transformé en phénanthrène d'une part, tétrahydrophénanthrène et octahydrophénanthrène d'autre part. A 200° le rendement de la dismutation n'est plus que de 67 0/0 : à 150° il est encore de 43 0/0 (62).

Un autre exemple intéressant est celui de la dihydroéquiline, qui, à la température ordinaire et même dans une atmosphère d'hydrogène, se scinde en dihydroéquilénine et iso-œstradiol (181) :



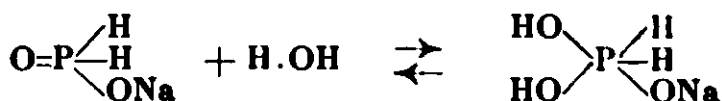
C. *Phénomènes d'oxydo-réduction.* — M. Bougault et ses collaborateurs ont observé que sous l'influence du nickel de Raney, l'hypophosphite de sodium, en solution aqueuse, s'oxydait rapidement en phosphite de sodium



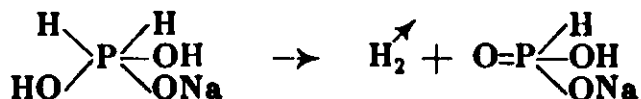
De même le stannite de sodium est intégralement transformé en stannate (19).

Les hypothèses faites par Wieland sur le mécanisme des oxydations, nous conduisent à admettre les deux phases suivantes (182) :

a) Hydratation de l'hypophosphite



b) Puis déshydrogénation de ce composé sous l'action du catalyseur



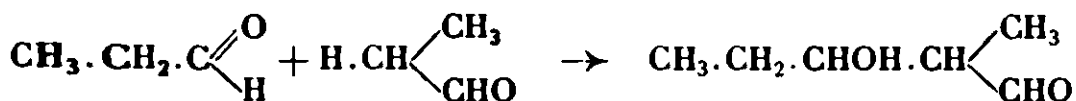
Il est assez peu probable en effet que le nickel de Raney puisse catalyser une fixation directe d'oxygène sans s'oxyder lui-même : or, le catalyseur ne semble pas se fatiguer au cours de cette transformation.

Quoi qu'il en soit lorsque l'hypophosphite de sodium est en présence d'un récepteur d'hydrogène, la réaction devient alors une véritable oxydo-réduction : l'acide phényl-isocrotonique a été facilement transformé de cette façon en acide phénylbutyrique (19) :



D. *Aldolisation des aldéhydes.* — Dans la déshydrogénation du

propénol, on a pu mettre en évidence la production d'aldéhyde méthyl-crotonique, provenant sans doute d'une aldolisation du propanal



puis d'une déshydratation de cet aldol (183).

Le butanal, après 13 heures d'ébullition avec le catalyseur, a donné 30 0/0 de produits de condensation parmi lesquels domine l'éthyl-2-hexène-2-al (190).

E. Cannizarrisation des aldéhydes. — MM. Delépine et Horeau (184) ont observé que le nickel de Raney, en milieu suffisamment alcalin, provoquait la cannizarrisation des aldéhydes à la température ordinaire.

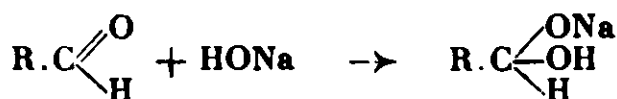
Le méthanal est entièrement transformé en 70', alors qu'en l'absence de nickel la cannizarrisation n'atteint que 50 0/0 de l'aldéhyde au bout de 30 heures :



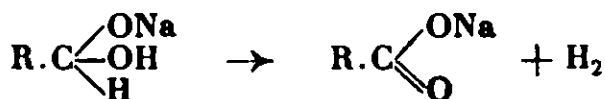
Le butanal et la benzaldéhyde réagissent de la même façon ; les *aldoses*, comme le glucose, le galactose et l'arabinose ont donné avec ce même catalyseur les acides et les ites correspondants.

Ici encore nous avons affaire à un transfert d'hydrogène lié ; le phénomène comporterait en effet les trois phases suivantes :

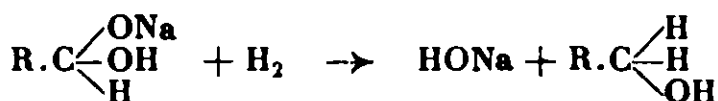
a) Formation d'un dérivé d'addition :



b) Déshydrogénation sous l'influence du nickel :

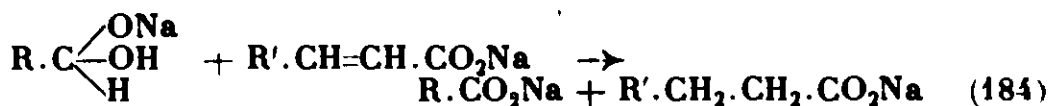


c) Fixation de cet hydrogène sur l'aldéhyde, réaction particulièrement facile, comme on l'a vu, en présence d'alcali :



La vitesse de la réaction *c* étant sensiblement supérieure à celle *b*, il n'y a pas dégagement d'hydrogène. Mais si l'on effectue la réaction en présence d'un récepteur d'hydrogène plus actif que l'aldéhyde, une partie de l'hydrogène provenant de la phase *b*, pourra être détourné à son profit. Effectivement, en faisant réagir le nickel de Raney sur un mélange de galactose et de cinnamate ou de crotonate de sodium, en présence d'hydroxyde de sodium,

M. Delépine a obtenu du galactonate et de l'hydrocinnamate ou du butyrate de sodium :



Comme dans le cas de l'hypophosphite de sodium, on a là une oxydo-réduction. Le nickel de Raney s'y différencie du platine, en ce qu'il permet une vitesse de *c* supérieure à celle de *b*, tandis que le noir de platine communique à *b* une vitesse supérieure à *c*, ce qui se traduit par un dégagement d'hydrogène gazeux.

SIXIÈME PARTIE

Réactions dans lesquelles le nickel de Raney agit en tant que métal.

Evidemment les principales applications du nickel de Raney découlent de sa grande activité catalytique ; mais on l'a utilisé aussi comme réactif. L'affinité du nickel pour les différents métalloïdes étant du même ordre que celle du cuivre (et souvent supérieure), on conçoit que de nombreux chercheurs aient songé à appliquer cette forme si active de nickel à des désoxydations, des désulfurations...

A. Rôle désoxydant. — L'eau est décomposée dès la température ordinaire



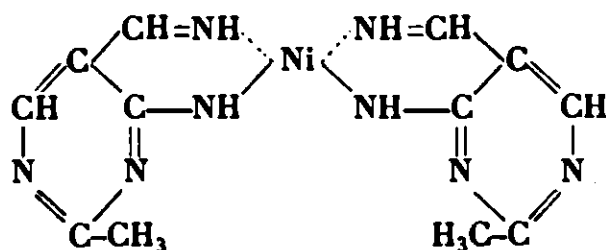
Mais l'hydroxyde forme rapidement un film protecteur à la surface du métal. Les alcalis, insolubilisant cet hydroxyde, favoriseront donc la conservation du nickel en milieu aqueux (*). Au contraire, le lavage électroosmotique ou bien les dissolvants de cet hydroxyde, comme l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, entraîneront la dissolution du métal avec dégagement d'hydrogène. La réaction, lente à froid, est complète à 100° (18).

Aubry a montré que l'hydrogène ainsi libéré pouvait réduire un grand nombre de composés minéraux oxygénés (nitrites, nitrates, chlorates, bromates, hypochlorites, ferricyanures, permanganates, molybdates, tungstates, sels de fer trivalent...) Le bleu de méthylène est rapidement détruit à l'abri de l'air.

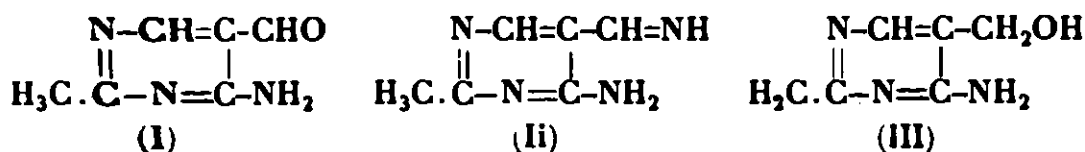
Cette action du nickel sur l'eau (et sur l'ammoniaque) permet d'interpréter la formation du complexe (**)

(*) Il est bien préférable, comme nous l'avons déjà dit, de conserver le catalyseur sous l'alcool absolu.

(**) C'est sans doute par un mécanisme analogue que se forme le nickel-diméthylglyoxime, dès que le catalyseur est en contact avec une solution de diméthylglyoxime.



que M. Delépine a observée lorsque le catalyseur est en contact avec une solution ammoniacale de l'aldéhyde I ; l'oxyde de nickel formé réagit sur l'aldimine II pour donner le complexe, tandis que l'hydrogène libéré réduit l'aldéhyde libre à l'état d'alcool III (185) :

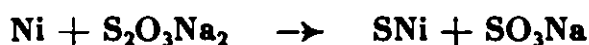


Les dérivés nitrés sont également désoxydés plus ou moins complètement par le nickel de Raney ; le nitrobenzène s'échauffe fortement au contact du catalyseur et il se forme 38 à 50 0/0 d'azo et d'azoxybenzène (15). Les *o*- et *p*-nitrophénols réagissent d'une façon analogue.

Dans la plupart de ces réactions le nickel réduit ordinaire reste inerte, ou s'il réagit ne le fait que beaucoup plus lentement (18).

B. *Rôle désulfurant*. — Aubry a mis en évidence la grande affinité du nickel de Raney pour le soufre, le sélénium et le tellure.

Le thiosulfate de sodium, en solution aqueuse, est désulfuré dès la température ordinaire (18) :



alors que le cuivre n'effectue la même réaction que vers 120-170° et sous pression (186).

Le sullite de sodium réagit d'une façon analogue, mais à 100° seulement : il se forme de l'hydroxyde de sodium, le nickel passant à l'état d'hydroxyde et de sulfure. Les sélénites, les sélénates, les arsénites, les arsénates se comportent de la même manière (18).

M. Bougault et ses collaborateurs ont étudié la désulfuration par le nickel de Raney d'un très grand nombre de combinaisons minérales (sulfures d'arsenic, d'antimoine, thiocyanates, tétrathionates, hydrosulfites...) et organiques (rhodamines, thiourées, thiohydrazones, thioacétates, thiofène...). Il semble se former d'abord un complexe, qui se détruit ultérieurement avec séparation de sulfure de nickel (187), (188).

Presque toujours, la désulfuration s'accompagne d'une hydrogénation : le sulfure de carbone conduit ainsi au sulfure de nickel et au méthane (188).

La désulfuration est si complète que ces savants ont envisagé l'application du nickel de Raney au dosage du soufre combiné (187).

C. *Rôle déshalogénant*. — Les quelques exemples suivants laissent

pressentir une activité encore supérieure à celle du cuivre ou à celle du nickel réduit.

Le bromo-1-butène-2 est transformé en dibutényle à 80° (réaction de Wurtz) (189).

A 100° le tétrachlorure de carbone est entièrement décomposé (C et Cl_2Ni) avec incandescence (194). Dans les mêmes conditions le nickel réduit n'agit pas.

Cette affinité pour les halogènes a été mise à profit pour débarrasser certains esters de leurs impuretés halogénées (195).

Je m'en voudrais de prolonger, malgré votre bienveillante attention, cet exposé, pourtant bien incomplet, des différents aspects de l'activité du nickel de Raney. Certes un tel inventaire est souvent fastidieux ; mais il serait difficile d'utiliser un nouvel agent de synthèse sans en connaître toutes les possibilités d'action.

Six ou sept années seulement se sont écoulées depuis l'introduction de ce catalyseur dans la pratique du laboratoire, et cependant on en trouve des applications dans plus de 150 mémoires, ce qui correspond à des centaines d'hydrogénations ou de réactions variées.

Les raisons de ce succès sont faciles à résumer :

1° D'abord une préparation très simple, ce qui assure une bonne reproductibilité du catalyseur, même lorsqu'on opère sur de grandes quantités de réactifs.

2° C'est ensuite un catalyseur robuste, pouvant être stocké pendant des mois sans perdre aucune de ses qualités.

3° Enfin son activité dans les fixations et les échanges d'hydrogène est considérable, et presque toujours s'exerce à des températures peu élevées.

Son aptitude à provoquer des migrations d'hydrogène et son affinité pour les métalloïdes lui ouvrent aussi un champ d'action fort intéressant ; mais en retour ces mêmes propriétés empêchent de l'appliquer sans un contrôle très sévère à l'hydrogénation de nouvelles molécules, ou encore à la résolution des problèmes de structure.

C'est pourquoi, il est peu probable que, malgré ses avantages fréquents sur le platine (à l'état de noir ou d'oxyde) et sur le nickel réduit, le nickel de Raney puisse détrôner complètement ces deux catalyseurs : il complétera seulement, et d'ailleurs d'une façon très heureuse, l'arsenal catalytique dont nous ne saurions nous passer à l'heure actuelle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BROCHET, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1920, 27, 897, 899.
- (2) TAYLOR et GAUGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 920.
- (3) ADKINS et COVERT, *J. Phys. Chem.*, 1931, 36, 1684. — ADKINS et COVERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4349.
- (4) IKI, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1938, 36, 1.
- (5) THOMAS, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1922, 42, 21.
- (6) ELDER, U. S. Patent 1831, 1920.
- (7) DUPONT et PIOANOL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 322.

- (8) MURRAY RANEY, U. S. Patent, 1563.587 (sept. 1924) et 1628.190 (mai 1926).
- (9) MURRAY RANEY, Brevet Canadien 266.469 (février 1926).
- (10) MURRAY RANEY, Brevet Français 729.557 (janvier 1932).
- (11) GWYHR, *Z. anorg. Chem.*, 1908, 57, 113.
- (12) PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1506. — PAUL et HILLY, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 2330.
- (13) SCHWAB et ZORN, *Z. phys. Chem. B*, 1936, 32, 169.
- (14) LIEBEE, SMITH et REASENEBURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 384.
- (15) ADKINS et COVERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4116.
- (16) FISCHER et MEYER, *Ber.*, 1934, 67, 255.
- (17) LONG, FRAZER et OTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1101.
- (18) AUBRY, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1938, 5, 1333; 1937, 4, 1974.
- (19) BOUOULT, CATTELAINE et CUABRIED, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1699.
- (20) CRÉVENARD, *C. R. Congrès du Chauffage Ind.*, 1923, p. 157; *Chaleur et Industrie*, 39, 4.
- (21) HUOH S. TAYLOR, *Phys. Chemistry*, 1924, 28, 897 et 1926, 30, 150; *Proc. Roy. Soc., A*, 1925, 108, 105; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 578.
- (22) TAYLOR et KISTIANOWSKY, *Z. phys. Chem.*, 1927, 125, 341.
- (23) SCHWAB et PATSCH, *Zeit. für Elek.*, 1929, 35, 573.
- (24) SCHWAB et RUDOLPH, *Ber.*, 1931, 12, 427.
- (25) AUDIBERT et RAINEAU, *C. R.*, 1933, 197, 596.
- (26) ECKELL, *Z. Elck*, 1933, 39, 423.
- (27) BALANDINK et RUBINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1143.
- (28) BALANDINE et RUBINSTEIN, *Z. phys. Chem., B*, 1936, 31, 195.
- (29) KINOMAN, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, 33, 784.
- (30) WAONER, SCHWAB et STAEGER, *Z. phys. Chem., B*, 1934, 27, 439.
- (31) ADADOUROW, *J. Phys. Chim. Ruess*, 1931, 2, 130 et 142.
- (32) BRUTZCUS, *C. R.*, 1938, 206, 1730.
- (33) PISSARJEWSKI, *Act. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1937, 6, 555.
- (34) RIDEAL, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, 33, 1326.
- (35) AOYAMA, MATZUZAWA et TAKAHASHU, *Scient. Papers Tokyo*, 1938, 34, 957.
- (36) FORESTIER et LILLE, *C. R.*, 1937, 204, 265.
- (37) FISCHBECK et SALZER, *Zeit. für Elek.*, 1935, 41, 158.
- (38) FORRER, *J. de Phys.*, 1933, p. 109, 186, 427 et 501.
- (39) ARMSTRONG et HILDITCH, *Proc. Royal Soc., A*, 1925, 108, 111.
- (40) TANNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2171.
- (41) BOURQUEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, 51, 276.
- (42) ARMSTRONG et HILDITCH, *Proc. Roy. Soc., A*, 1919, 96, 137; 1920, 98, 27; 1922, 100, 240.
- (43) DUPONT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1030.
- (44) PAUL, *C. R.*, 1939, 208, 1319.
- (45) VAVON, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1928, 43, 1.
- (46) FORESTI, *Chimica e Industria*, 1938, 20, 250.
- (47) CHAUSSIN, D. E. S., n° 553, Paris, 1934.
- (48) VAVON, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris 1913.
- (49) MAXTED et TITT, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1938, 57, 197.
- (50) LEBEDIEW, KOELIANSKY et YAKUBCHICK, *Chem. Soc.*, 1925, 127, 417.
- (51) DUPONT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1021.
- (52) QUELET et DUCASSE, *C. R.*, 1939, 208, 1317.
- (53) PAUL et COTTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1939. Communication à la séance de la Section Rennes-Angers, juin 1939.
- (54) PAUL, *C. R.*, 1939, 208, 1028; *Bull. Soc. Chim.*, 1939. Communication à la séance de la Section Rennes-Angers, juin 1939.
- (55) HALLER et SCHAPFER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3194.
- (56) WOJCIK et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2424.

- (57) DELÉPINE et HORBEAU, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 339 et 350.
 (58) SMITH et HORNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 678.
 (59) ALLEN, WYATT et HENZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 843.
 (60) PINKNEY et MARVEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2669.
 (61) PINKNEY, NESTY, WILEY et MARVEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 972.
 (62) DURLAND et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1501.
 (63) DUPONT, DESREUX et DULOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2021.
 (64) DUPONT et DESREUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 422.
 (65) ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 88.
 (66) ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 360.
 (67) ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 43.
 (68) SPIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 183.
 (69) DUPONT, DESREUX, DULOU et PICOUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 322.
 (70) GODCHOT et CAUQUIL, *C. R.*, 1938, 206, 88.
 (71) LOMBART, *C. R.*, 1939, 208, 1321.
 (72) HUNTZICKLER et KAHLENEBERG, *Trans. Am. Electr.*, 1933, 63, 335.
 (73) BALANDINE, *J. Soc. Chim. Russe*, 1929, 61, 909.
 (74) BALANDINE, *Z. phys. Chem.*, B, 1929, 2, 289.
 (75) ADKINS, « Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium Oxide and Nickel Catalysts » Univ. of Wisconsin Press, 1937, Madison.
 (76) VAN DUZER et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 147.
 (77) PINKNEY, NESTY, PEARSON et MARVEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2666.
 (78) PADEN et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2490.
 (79) BOWDEN et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 689.
 (80) DURLAND et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1505.
 (81) HARRIS, D'IANI et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1467.
 (82) FOLKER et JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1180.
 (83) JOHNSON et AMEELANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 74.
 (84) HILLY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939. Communication à la séance de la Section Rennes-Angers, juin 1939.
 (85) SABATIER, « La Catalyse en Chimie Organique », Béranger, Paris 1920, p. 145.
 (86) MUSSER et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 664.
 (87) PALFRAY, *C. R.*, 1938, 206, 1976.
 (88) DURLAND et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 431.
 (89) FIESER et JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1940.
 (90) TRUCHET et RADFAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1147.
 (91) DUPRAISSE et HOUPILLAHT, *C. R.*, 1937, 205, 740.
 (92) DURLAND et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 135.
 (93) PINKNEY et MARVEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 976.
 (94) Organic Syntheses, tome XVI (JOHNSON, Ed. in chief) New-York Wiley and Sons, p. 80.
 (95) PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1166.
 (96) PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1053.
 (97) HILLY, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1630.
 (98) PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1507 et 1937, 4, 846.
 (99) DOUNCE, WARDLOW et CONNOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2556.
 (100) BURDICK et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 428.
 (101) PAUL et HILLY, *C. R.*, 1939, 208, 359.
 (102) PAUL, *C. R.*, 1936, 202, 1444.
 (103) PAUL et NORMAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 (5), 5, 1148.
 (104) BLANCHARD et PAUL, *C. R.*, 1935, 200, 1414.
 (105) MOZINOO et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 669.
 (106) SIGNAIGO et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 709.

- (107) SIGNAIGO et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1122.
(108) SAUER et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 406.
(109) ADKINS, KUICK, FARLOW et WOJCIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2425.
(110) GAUTHIER, *C. R.*, 1937, 205, 614.
(111) BIGGS et WEILER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 369.
(112) BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 1446.
(113) PAUL et HILLY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 218.
(114) TRUCHET, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 818.
(115) TSUMOKA, *Scient. Papers Tokyo*, 1934, 25, 127.
(116) FARLOW et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2222.
(117) DARZBNS, *C. R.*, 1937, 204, 506.
(118) BUTENANDT, SCHMIDT-THOMÉ et WEISZ, *Ber.*, 1939, 72, 423.
(119) MAMOLI, *Ber.*, 1938, 71, 2696.
(120) ADKINS et CRAMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4354.
(121) ALLEN, WYATT et HENZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 843.
(122) MACLAY, HANN et HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1035.
(123) SERINI et LOGEMAN, *Ber.*, 1938, 71, 190.
(124) SMITH et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 408.
(125) FUSON, FLEMING et JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1994.
(126) SPRAGUE et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2669.
(127) SMITH et HAC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 229.
(128) DEUX, *C. R.*, 1939, 208, 1090.
(129) TIFFENEAU et WEILL, *C. R.*, 1937, 204, 590.
(130) DELÉPINE et HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 31.
(131) LUTZ et WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 710.
(132) FUSON, ROSS et KENVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 416.
(133) BUTENANDT et SCHMIDT-THOMÉ, *Ber.*, 1939, 72, 186.
(134) RUZICKA et GOLDBERG, *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 1407.
(135) DELÉPINE et HANEGRAFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2087.
(136) CHEYMOL, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 642.
(137) KANDEL, Thèse de Doctorat, Paris 1938.
(138) KHOUVINE, *C. R.*, 1937, 204, 983.
(139) FRANÇAIS, *Ann. de Chim. (XI)*, 1939, 41, 234.
(140) WHITMAN, WINTERSTEIM et SCHWENCK, *J. biol. Chem.*, 1937, 418, 789.
(141) PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1115.
(142) SMITH et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 660.
(143) ADKINS et REEVE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1328.
(144) ADKINS et WINANS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 4169.
(145) KNORR et LANGE, *Ber.*, 1902, 35, 2998.
(146) COUTURIER, *C. R.*, 1938, 207, 345.
(147) PATY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1277.
(148) BINKLEY et HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1717.
(149) QUELET et DUCASSE, *Bull. Soc. Chim.*
(150) LIEBEN et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1834.
(151) GILMAN, JACOBY et SWISLOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 954.
(152) SMITH et MAC MULLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 629.
(153) LIEBEN et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2479.
(154) LIEBEN et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2288.
(155) SMITH et LIEBEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1417.
(156) STEVINSON et HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1299.
(157) VORIS et SPOERRI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 935.
(158) BANK et HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1371.
(159) OMER et HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1642.
(160) STEVINSON et HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1600.
(161) SKILES et HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1006.

- (162) BOWERS et HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1986, 58, 1578.
 - (163) BAIN et POLLARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1719.
 - (164) KUICK et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 143.
 - (165) HOTCHKISS et JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 525.
 - (166) WOJCIK et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1293.
 - (167) GLATTFELD et STACK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 756.
 - (168) HICHTMEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1633.
 - (169) JANOT et TOMESCO, *C. R.*, 1937, 204, 504.
 - (170) JANOT, Communication particulière.
 - (171) LUTZ et WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 232.
 - (172) CONNOR, FOLKERS et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 2012.
 - (173) AUSTIN, BOUSQUET et LAZIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 864.
 - (174) ADKINS et WILEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 916.
 - (175) MILLERS et ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 787.
 - (176) ANOLADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939.
 - (177) PATY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1600.
 - (178) DELABY et DUMOULIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1579.
 - (179) PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1115.
 - (180) MORTON et FALLWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1924.
 - (181) SERINI et LOGEMANN, *Ber.*, 1938, 71, 186.
 - (182) WIELAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1233.
 - (183) PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1592.
 - (184) DELÉPINE et HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1529.
 - (185) DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1529.
 - (186) MERZ et WEITH, *Chem. Zeit.*, 1869, 12, 241.
 - (187) BOUGAULT, CATTELAINE et CHABRIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5, 34.
 - (188) BOUGAULT, CATTELAINE et CHABRIER, *C. R.*, 1939, 208, 657.
 - (189) YOUNG, LANE, LASHOKOFF et WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937
59, 2441.
 - (190) PAUL, Recherches en cours.
 - (191) FRAZER, *Trans. Elect. Soc.*, 1937, 71, 60.
 - (192) HEUELM, *Dtsch. Parf. Zeit.*, 1935, 21, 30 et 63.
 - (193) MOSETTIO et DUVALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 369.
 - (194) AUERY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 961.
 - (195) HILL et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1033.
 - (196) CORWIN et QUATTLEBAUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1084.
-

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU 24 NOVEMBRE 1939.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

L'assemblée générale décide à l'unanimité la prorogation des fonctions du Bureau et du Conseil durant les hostilités.

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Le Procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. HOLST (Gustaf), Docteur ès sciences, Maître de Conférences de l'Université de Lund, Wallingatan 42, Stockholm (Suède), présenté par MM. BILLMANN et VEIBEL.

CARLSBERG LABORATORIUM, Copenhague, Valby (Danemark), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. SOUCHAY (Pierre), Ingénieur-chimiste I. C. P., Licencié ès sciences, 21, rue Victor-Hugo, La Ferté-Bernard (Sarthe), présenté par MM. GUICHARD et GELOSO.

Des plis cachetés ont été déposés sous les numéros suivants :

792, M. R. ROHMER (27 juillet); 793, M. LIBERMANN (7 août); 794, MM. R. LAUTIÉ et P. BERGON; 795, Ets. A. CHRIS (19 août); 796 et 797, M. C. LEGOUX (13 septembre); 798, M. R. LAUTIÉ (26 octobre); 799, Ets. LEFRANC (30 octobre); 800, M. J. PUGNET (30 octobre); 801 et 802, MM. CHASSENDÉ-BAROZ et GESTEAU (2 novembre); 803, MM. DUCASSE et QUELET (18 novembre); 804, M. DELABY (20 novembre).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Uréogénèse et métabolisme de l'azote purique chez les végétaux; M. R. FOSSE, Membre de l'Institut, 92 p., Gauthier-Villars, Paris, 1939.

Uses of Lac, par MM. H. K. SEN et S. RANZANATHAN, Indian Lac Research Institute, 78 p., Mamkum, Ranchi, Bihar, 1939.

Kurzes lehrbuch der physikalischen chemie, par le Prof. Dr. Karl JELLINEK, tome II, 292 p., M. V. Uitgevers-Maatschappij Æ. E. Kluwer Leeuwarden (Niederlande), 1939.

Micro-diffusion Analyte and volumetric Error, par le Professeur

Edward J. CONWAY, University College, Dublin, 298 p., Crosby Lockwood and Son Ltd., Londres, 1939.

Chemie der Zacker und Polysaccharide, par le Professeur Fritz MICHEBL, Université de Münster, 400 pages, Akademische verlags gesellschaft M. B. H., Leipzig, 1939.

Le Président annonce le décès de Sir William POPE, K. B. E., F. R. S., Membre d'Honneur de la Société à qui il avait donné maintes preuves d'une amitié fidèle, et celui de M. RIVALS, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Marseille, Membre depuis 1893 jusqu'à ces dernières années. Les condoléances de la Société ont été adressées aux collaborateurs ou aux familles des défunts.

Le Président informe l'Assemblée de l'attribution du Prix Nobel de Chimie pour 1939 au Professeur RUZICKA, Membre d'Honneur de la Société, auquel des félicitations ont été envoyées.

M. le Chanoine PALFRAY, présente une édition de Science et Industrie (supplément à la Revue Mécanique, n° 284 bis), *La Technique des Industries chimiques*.

M. JOLIBOIS, au nom de M. R. BOSSUET et au sien, expose une *Contribution à l'analyse quantitative au moyen de l'étincelle électrique*.

Après avoir rappelé la structure de l'étincelle continue au-dessus de la solution d'un électrolyte, les auteurs montrent par quel mécanisme le spectre de flamme se produit lorsque le liquide est négatif.

Les différents facteurs qui peuvent faire varier l'intensité des radiations émises sont étudiés individuellement.

Parmi ceux-ci une importance particulière doit être attachée aux sels dissous dans l'électrolyte. Une addition systématique de chlorure d'ammonium exalte fortement l'intensité des raies.

Grâce à un dispositif de circulation continue de l'électrolyte on peut réaliser une série de spectres sans avoir à changer les facteurs optiques ou électriques, en remplaçant l'électrolyte par un autre dans chaque expérience.

On peut ainsi par microphotométrie établir d'après le même cliché une courbe d'opacité d'une raie déterminée en fonction de la teneur. Sur cette courbe on peut ainsi déterminer la teneur inconnue d'un élément correspondant à une raie d'opacité connue.

Un certain nombre d'essais qualitatifs donnent les ordres de grandeur pour un matériel donné (spectrographe Féry) des concentrations limites de sensibilité.

Les auteurs discutent l'avantage possible de l'introduction dans la liqueur d'un étalon en quantité connue.

L'or et le palladium se sont révélés comme des étalons commodes. Malgré toutes ces améliorations, l'influence des impuretés dans les solutions complexes ne peut être négligée que si on en connaît la teneur.

Ces essais qui ont porté sur le manganèse, s'appliquent d'ailleurs

à bien d'autres métaux, mais pas aux métaux peu sensibles (terres rares, titane, thorium, etc.).

M. KIRRMANN, au nom de M. R. JACOB et au sien, fait part d'un *Exemple de transposition allylique compliqué, trichloroisobutène et magnésien*.

MM. A. KIRRMANN et R. JACOB ont étudié la réaction de CH_3MgBr sur le trichloro-1.1.1-méthyl-2-propène-2, $\text{CCl}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Elle n'a donné aucun produit qui dérive simplement des réactifs, mais un mélange dans lequel on a pu isoler deux corps relativement compliqués : le tétraméthyl-2.4.4.5-dichloro-1.1-hexadiène-1.5 et le tétraméthyl-2.4.6.7-octadiène-2.6.

L'interprétation de ces résultats doit évidemment être basée sur la connaissance de la transposition allylique et entrer dans le cadre de la synionie. Cependant, on ne peut rendre compte ainsi d'aucun des deux produits identifiés. Il est nécessaire d'ajouter un deuxième effet, l'échange fonctionnel, qui permet effectivement d'aboutir aux composés cités et dont l'hypothèse est corroborée par le dégagement d'éthane pendant la réaction.

M. R. DUBRISAY communique sur l'*Action des acides organiques dissous dans des liquides non aqueux sur divers métaux*.

Aidé par divers collaborateurs, M. René DUBRISAY a étudié l'action sur différents métaux d'acides organiques dissous dans des liquides autres que l'eau. Les premières recherches ont porté sur les métaux suivants : fer, zinc, aluminium, nickel, cuivre, plomb, étain, cadmium, mis en présence d'acides acétique, propionique, butyrique, laurique, palmitique, stéarique dissous dans les solvants aromatiques (benzène et homologues) parfois aussi dans du white-spirit ou de l'huile de paraffine.

Il apparaît que l'aluminium et, à un moindre degré, le nickel et l'étain résistent à la corrosion. Par contre, les autres métaux sont toujours plus ou moins altérés, *en présence d'oxygène et d'eau*. Tous au contraire résistent si les solvants ont été rigoureusement déshydratés, ou si on se place en présence d'eau mais en l'absence d'oxygène.

Des expériences plus poussées ont été effectuées dans le cas du cuivre et du cadmium, en opérant sur des métaux aussi soigneusement purifiés que possible. Elles ont permis de confirmer les résultats précédents, et ont montré en outre que la vitesse de corrosion était conditionnée d'une part par la nature du solvant organique, d'autre part par la position respective de la lame métallique et de la surface de séparation des phases en contact.

M^{lle} Riquard fait au nom de M. GRAMMATICAKIS, un exposé intitulé *Contribution à l'étude des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. I. Phénylhydrazones et semicarbazones*.

L'étude des variations du spectre d'absorption du chromophore complexe $\text{R}_1\text{.C}_6\text{H}_4\text{.(R}_2\text{)C=NX}$, a montré que :

1° Les spectres d'absorption des semicarbazones du benzaldéhyde et de la propiophénone changent d'une façon très importante par la substitution d'un hydrogène en ortho sur le noyau par un groupe CH_3 ou CH_3O , les substitutions des hydrogènes en méta et para étant sans influence sensible.

2° Pour la phénylhydrazone du benzaldéhyde, le remplacement d'un hydrogène en ortho sur le noyau est accompagné seulement d'un très faible effet bathochrome.

3° La phénylation de la semicarbazone du benzaldéhyde est sans influence sensible mais, que, par contre, l'acylation de la phénylhydrazone du benzaldéhyde se traduit par une modification profonde du spectre.

L'auteur exposera les méthodes de préparation et de purification de toutes les substances étudiées.

SÉANCE DU 26 JANVIER 1940.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. HOLST et SOUCHAY et le CARLSBERG LABORATORIUM.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M^{lles} CHAVERNAC et ROCHTCHINE, MM. BOUILLOZ, BRUN, BUFFARD, BUISSON, Gaston CRETIN, FRANÇOIS, GAILLARD, HEITZ, LECOINTRE, Pierre LEDRU, Jean OPOIS et SAULNIER; présentés par MM. POULENC et GRILLET.

M. BUU-HOI, étudiant, 19, rue de la Chapelle, Paris; présenté par MM. DELÉPINE et DELABY.

M. SANTIAGO ROVIRA, pharmacien, 10, rue de la Sorbonne, Paris (5°); présenté par MM. L. PALFRAY et S. SABETAY.

Des plis cachetés ont été déposés sous les numéros suivants :

N° 805, M. R. CHARONNAT (27 novembre); n° 806, M. J. PUGNET (22 novembre); n° 807 et 808, M. PAULIN (29 novembre); n° 809, M. PAULIN (24 décembre); n° 810, MM. R. DELABY et R. CHARONNAT (4 janvier); n° 811, M. R. CHABONNAT (4 janvier); n° 812, MM. BOURDIOL et DUCASSE (15 janvier).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Tableaux d'analyse chimique qualitative à l'usage des candidats au P. C. B., des étudiants en pharmacie, des élèves des écoles de

chimie et des candidats aux certificats d'études supérieures de chimie, par H. CARON et D. RAQUET. 3^e édition, Paris, Librairie Vuibert, 1940.

Les chaleurs spécifiques, par E. BRUN. Collection Armand Colin. Paris, Librairie Armand Colin, 1940.

Le Secrétaire Général fait part du décès de notre collègue A. DESGREZ dans les termes suivants :

La Société apprendra avec un vif regret la mort du P^r Alexandre DESGREZ survenue la semaine dernière.

Né à Barnes (Haute-Marne), le 15 juillet 1863, il fit ses études secondaires à Besançon et s'orienta vers la Pharmacie. Reçu interne en pharmacie des Hôpitaux de Paris en 1887, il termina ce stage quatre ans plus tard après avoir obtenu la récompense la plus enviée : la médaille d'or. Dès cette époque, il se lia d'une amitié profonde avec M. Béhal, alors pharmacien-chef des Hôpitaux et, sous la direction de Friedel, il entreprit des recherches de Chimie organique qui le conduisirent au doctorat ès Sciences en 1894. Il mena de front les études médicales sanctionnées par le doctorat en 1895. La même année, il fut nommé préparateur à la Faculté de Médecine et dès lors, toute sa carrière se déroula dans cet établissement. Tour à tour chef du laboratoire de pathologie et de thérapeutique (1896), agrégé (1898), chef des travaux de Chimie (1908), il succéda à Armand Gautier en 1912 dans la Chaire de Chimie médicale. Elu membre de l'Académie de Médecine en 1919, il entra à l'Académie des Sciences en 1924. Le P^r DESGREZ était Commandeur de la Légion d'Honneur.

Notre collègue fut fidèle à notre groupement pendant près de 50 ans. Il y fut admis en 1891, collabora activement et longtemps au *Bulletin*, au titre de rédacteur, puis exerça les fonctions d'Archiviste et fut Vice-Président à deux reprises (1911 et 1922), ayant décliné entre temps l'offre du Conseil de le proposer pour la présidence en 1912.

Il fut aussi le dévoué Secrétaire de l'Association française pour l'avancement des Sciences, ainsi que de l'Institut d'Hydrologie.

Les premiers travaux de A. DESGREZ en chimie organique, signés avec son ami A. Béhal, sont relatifs à l'action des acides organiques sur les hydrocarbures éthyléniques ou acétyléniques ; cette fixation se fait suivant le même mécanisme que celle de l'acide sulfurique. Poursuivant seul des recherches dans cette voie, A. DESGREZ aborda l'hydratation directe des acétyléniques : tous les hydrocarbures monosubstitués furent transformés en méthylcétones, sauf l'acétylène qui produit l'aldéhyde acétique sous forme de son trimère ; quant aux hydrocarbures bisubstitués, ils donnèrent naissance à une ou deux cétones selon que les radicaux substitués étaient identiques ou différents. En ce qui concerne l'hydratation de l'acétylène, les résultats obtenus jusqu'alors étaient divergents en raison des impuretés souillant l'hydrocarbure mis en œuvre : A. DESGREZ résolut également le problème en faisant agir l'eau en tube scellé sur le produit de décomposition de l'acide acétylène-dicarbonique.

Dans une autre série, notre savant collègue, guidé par le rapprochement entre cyanogène et halogènes, s'essaya avec succès à la réaction de Friedel et Crafts appliquée au cyanogène et aux hydrocarbures aromatiques : dans la proportion moyenne de 120/0, il transforma ainsi en nitriles, le benzène, le toluène, deux xylènes et le mésitylène.

Notons encore l'étude de la décomposition du chloroforme par la potasse aqueuse avec production d'oxyde de carbone, réaction utilisable en toxicologie.

A. DESGREZ exerça son activité dans d'autres domaines et, très nombreuses furent ses publications en chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie, à l'hygiène et à l'hydrologie. Dans cette note succincte, citons les principales d'entre elles : influence sur la nutrition générale de divers sérums, particulièrement le sérum antidiphthérique, puis de solutions minéralisées dites sérums artificiels et enfin de la vaccination contre le bacille pyocyanique; étude du carbone urinaire total; résolution du problème de la régénération de l'air confiné et de la vie en vase clos par le bioxyde de sodium; origine du glycogène musculaire par oxydation incomplète des lipides; tout un ensemble de travaux sur l'effet des lécithines et autres composés phosphorés aussi bien organiques que minéraux sur les échanges nutritifs; des recherches sur la dyscrasie acide expérimentale, sur les coefficients urologiques, sur l'acétonurie, etc...

En hydrologie, avec Bierry et Lescœur, A. DESGREZ s'est surtout attaché au problème difficile des eaux sulfureuses et de leurs transformations à l'air ou sous l'influence d'un gaz inerte, et à celui du pouvoir diurétique de certaines eaux minérales.

Ce court aperçu montre la diversité des questions abordées. Notre collègue Polonovski retracera en détail la vie et l'œuvre de A. DESGREZ dans une Notice qui paraîtra au *Bulletin*.

Qu'il nous soit permis de rappeler la bienveillance naturelle et la générosité que témoignait le défunt à ceux qui sollicitaient ses conseils; en dépit de cruelles épreuves au cours de sa vie, il avait su garder entrain et sérénité devant ses disciples; sa conversation était parfois enjouée et il ne dédaignait pas l'humour. Il nous laisse un exemple de travail, de dévouement et de bonté.

LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE, prie madame DESGREZ et ses enfants, d'agréer l'expression de sa douloureuse et profonde sympathie.

D'autres Membres de la Société sont également disparus : Pierre PASTUREAU, ancien agrégé du Val-de-Grâce, professeur et doyen de la Faculté de Pharmacie de Nancy (membre depuis 1908); Adrien KARL, ingénieur I. C. P., docteur ès sciences et sous-directeur du laboratoire Central des Traitements chimiques créé par la Caisse de la Recherche Scientifique (membre depuis 1907); Alexandre ORÉKHOFF, membre de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., rédacteur au *Bulletin*, chargé des analyses des travaux russes (membre depuis 1918).

Aux familles de ces collègues, la SOCIÉTÉ CHIMIQUE, adresse de sincères condoléances.

M. le chanoine PALFRAY, aux noms de MM. S. SABETAY, S. ROVIRA et au sien, expose un procédé d'« *analyse de l'azote de certains composés organiques sous forme de NH_3* ».

Notre premier objectif a été d'utiliser la puissance d'hydrolyse du benzylate de potassium, due à la température élevée d'ébullition de l'alcool benzylique (205°).

On dosait la potasse restante, comparée à celle d'un témoin.

L'inconstance du témoin nous a incités à doser non plus la potasse restante, mais bien NH_3 dégagé. Le témoin devenait inutile.

Cependant certaines molécules se sont encore montrées très résistantes, exigeant une durée de chauffage allant jusqu'à 4 heures et plus.

Nous avons donc substitué à l'alcool benzylique le glycérol (Eb. : 290°) et augmenté la concentration en HOK : de 10 à 20 0/0.

Grâce à la température élevée, l'action de HOK est très énergique et plus rapide.

En notant la quantité de ClH N/10 absorbée au bout de temps régulièrement croissants, on peut établir une vraie cinétique de la réaction et connaître avec certitude le moment où celle-ci est terminée.

La précision obtenue est nettement supérieure à celle de Kjeldahl. En outre on évite l'opération de minéralisation et la durée totale est notablement réduite.

Pour éviter l'attaque du verre, il est recommandé d'opérer dans un ballon en argent ou en cuivre.

Etant donnée sa précision, la méthode se prête bien à la semi-micro et sans doute à la micro-analyse.

Elle ne s'applique toutefois qu'aux molécules où N peut être libéré sous forme de NH_3 .

On peut aussi doser sélectivement les atomes d'azote qui sont dans ce cas, sans être troublé par la présence des autres.

M. R. AUDUBERT, au nom de M. C. RACZ et au sien, fait une communication suivie d'expériences sur « *la vie moyenne de l'azote activé électroniquement* ».

L'emploi des compteurs photoélectriques à haute sensibilité décèle l'existence d'émission d'ultraviolet dans un très grand nombre de réactions chimiques.

Certaines d'entre elles, comme l'émission thermique des azotures, l'électrolyse aqueuse de l'acide azothydrique ou des azotures alcalins est assez intense pour qu'on puisse déterminer les énergies d'activation et le spectre de l'émission. Les résultats obtenus suggèrent que ces divers processus s'effectueraient par l'intermédiaire de molécules N_2 activées électroniquement.

On effectue l'électrolyse d'une solution d'azoture alcalin en interrompant périodiquement le courant au moyen d'un contact tournant et en occultant synchroniquement le compteur photoélectrique, celui-ci n'étant démasqué que lorsque le courant est coupé. Dans ces conditions, on observe un rayonnement caractéristique d'un

état métastable de l'émetteur. L'étude du phénomène en fonction du décalage et de la fréquence, permet de déterminer une vie moyenne de l'ordre de $2,00 \pm 0,20 \cdot 10^{-3}$ seconde.

Société chimique de France (Section de Marseille)

SÉANCE DU 13 JUIN 1939 (additif).

Présidence de M. RAYMOND, Président.

Aux noms de MM. J. ROCHE, J. AUTRAN, et au sien, M. Y. DERRIEN fait un exposé intitulé :

Sur la solubilité des mélanges de protéines.

Les auteurs ont établi des courbes de solubilité de sérum-globuline, d'hémoglobine, et de mélange (sérum-globuline + hémoglobine), dans des milieux de concentration croissante en phosphates de potassium ($\text{PO}_4\text{K}_2\text{H} + \text{PO}_4\text{KH}_2$ équimoléculaire), à $p_{\text{H}} = 6,50$ et à 21°C : en dosant par micro-kjeldahl l'azote des protéides demeurant en phase dispersée. Par ailleurs, la courbe de solubilité réelle de l'hémoglobine dans le mélange protéique a été déterminée par spectro-photométrie. La confrontation de ces documents permet de mettre en évidence des faits de divers ordres, dont les principaux sont les suivants :

1° Les caractères de solubilité des protéides présents dans un mélange de ces corps ne sont pas identiques à ceux des mêmes protéides isolés.

2° Ces différences de comportement sont dues pour une très grande part, à l'intervention de phénomènes d'absorption au cours des précipitations, intervention sur les modalités de laquelle les expériences rapportées fournissent des données précises, d'ordre qualitatif et quantitatif.

3° Les coordonnées du point anguleux présenté par la courbe de relargage d'un mélange de deux protéides en fonction de la concentration en sels neutres du milieu, permettent de déterminer avec exactitude la teneur du mélange en l'un et l'autre constituant.

Des faits identiques ayant été observés par les auteurs dans le cas de mélanges : sérum-globuline + sérum-albumine, l'ensemble des données acquises au cours de ce travail permet une meilleure interprétation des courbes de solubilité des sérums sanguins, et

constitue à cet égard une contribution à l'étude physicochimique de ce dernier.

Solubilité en présence de sulfate d'ammonium et spécificité de divers pigments respiratoires.

M. Y. DERRIEN, au nom de M. J. ROCHE, de M^{lle} M. MOUTTE et au sien, expose les faits suivants :

La solubilité (S) d'un protéide dans des milieux de concentration croissante en sels neutres est une fonction exponentielle de leur force ionique ($\Gamma/2$). Les recherches d'E. J. Cohn ont en effet établi qu'il existe entre les variations de log S et celles de $\Gamma/2$ une relation linéaire définie par l'équation : $\log S = \beta' - K'(\Gamma/2)$.

Dans cette dernière, β' est une constante correspondant à log S pour $\Gamma/2 = 0$, et, de ce fait, caractéristique de la solubilité du corps étudié en milieu aqueux pur. Quant à K' , désigné en général sous le nom de constante de précipitation, il définit le coefficient angulaire de la droite exprimant graphiquement la relation d'E. J. Cohn. Sa valeur dépend de la nature du protéide étudié et du sel mis en œuvre; mais, contrairement à celle de β' , elle est pratiquement indépendante de la température et du p_H .

Ceci étant, les auteurs se sont proposé de préciser les caractères de solubilité de divers chromoprotéides animaux et d'apporter une contribution à l'étude de la spécificité de ces caractères. Les courbes de solubilité de ces corps dans des milieux de concentration croissante en sulfate d'ammonium ont été établies dans ce but par la méthode d'A. Roche, Dorrier et Samuel à p_H et à température constants. L'application de la relation de E. J. Cohn aux données obtenues a permis de calculer les valeurs des constantes β' et K' , pour chacun des chromoprotéides étudiés. Ces résultats numériques figurent dans le tableau ci-joint :

Chromoprotéides	p_H	Température	β'	K'
<i>Hémoglobines de :</i>				
Cheval	6,50	21° C	5,25	0,80
Porc	6,50	21° C	6,40	0,81
Tortue de mer	6,50	21° C	5,72	0,80
Requin peau bleue	6,50	21° C	7,33	0,88
<i>Erythrocrucorine de :</i>				
Lamproie marine	6,50	21° C	5,54	0,78
<i>Hémérythrine de :</i>				
Siponcle	6,15	22° C	6,13	1,50
<i>Hémocyanines de :</i>				
Crabe tourteau	6,15	0° C	5,48	1,02
Crabe —	6,15	22° C	5,85	1,00
Poulpe	6,15	22° C	7,47	2,00
Eledone musquée	6,15	22° C	6,54	1,84
Seiche	6,15	22° C	8,41	2,02

Il ressort de l'examen de ce tableau que la valeur de K' , semble bien être caractéristique d'un protéide donné quelle que soit son

origine zoologique. Les pigments hémoglobiniques (hémoglobines et érythrocrurine) provenant de Mammifères, de Reptiles ou de Poissons de divers ordres présentent en effet des constantes de précipitation très voisines, ou identiques. Le fait que K' , est égal à 1,00 pour l'hémocyanine de Crustacés, et à 2,00 pour celle de Molusques céphalopodes, confirme cette proposition, car, suivant l'une ou l'autre origine, ces pigments présentent des différences notables de poids moléculaire, de teneur en cuivre et de composition en acides aminés (*). Par contre la valeur de β' , solubilité en milieu aqueux pur, varie d'une espèce animale à l'autre pour un même chromoprotéide.

Ce travail apporte donc des données sur les caractères de solubilité de divers pigments respiratoires, dont la connaissance est utile pour la purification de ceux-ci ; il illustre ensuite la spécificité de ces caractères, spécificité qui doit être rattachée à celle du constituant protéique de ces corps (*).

Nouvelles recherches sur la constitution de l'amidon.

M. Ch. DUMAZERT présente au nom de M. G. SANTONI et au sien le travail suivant :

La transformation intégrale des amidons naturels en amidons solubles sous l'action de la soude, suivant les modalités décrites dans un travail antérieur (*Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1988), a conduit les auteurs à l'obtention d'un polyholoside constitué par l'union de vingt molécules de glucose ainsi que l'a montré le dosage de la fonction pseudo-aldéhydique libre situé à l'une des extrémités de la molécule.

Le pouvoir rotatoire de ces amidons solubles, mesuré avec précision, a pour valeur moyenne $[\alpha]_D = +188^\circ,7$. Voici les valeurs respectives obtenues sur des produits préparés à partir d'amidon blé, arrow-root, maïs, pomme de terre et riz : $+189^\circ$; $+187^\circ,8$; $+190^\circ,1$; $+188^\circ$; $+189^\circ,5$.

Soumis à l'acétylation selon la technique de Reich et Damansky (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1937, 19, 158 et 357), ces corps donnent naissance à un ester soluble dans le chloroforme et contenant trois groupements acyle par unité $C_6H_{10}O_5$ comme l'a montré le dosage des groupements acétiques.

Le poids moléculaire de 3258 attribué à ce polyholoside à la suite du dosage iodométrique de sa fonction pseudo-aldéhydique a été confirmé par des mesures de pression osmotique.

Nous pensons donc que tous nos amidons solubles sont identifiants à un même polyholoside constitué par l'union de 20 molécules de glucose unies par des liaisons glucosidiques pour former une chaîne ouverte et portant à l'une de ses extrémités une fonction pseudo-aldéhydique libre. Ces données permettent de considérer l'amidon soluble que nous avons isolé comme un composé chi-

(*) M. J. ROCHE, Essai sur la biochimie générale et comparée des pigments respiratoires, 1936, Masson et C^{ie}, Editeurs, Paris.

mique défini et correspondant à une phase précise de la dégradation des amidons naturels. Etant donné qu'un tel polyholoside a été obtenu à partir d'amidons d'origines diverses, nous le considérons comme le constituant fondamental de l'amidon. En outre, cette conclusion vient à l'appui de la théorie de l'homogénéité chimique de l'amidon.

Société chimique de France. — Section de Lille

SÉANCE DU 2 JUIN 1939.

Présidence de M. LEFEBVRE, Président.

Relation entre la composition et le pouvoir calorifique des coques de haute température. — Communication de MM. C. GEORGIADIS et H. LEFEBVRE, présentée par M. H. LEFEBVRE.

Le pouvoir calorifique des coques de haute température est fonction de leurs teneurs en humidité, en cendres, en matières volatiles. L'analyse de près de mille échantillons de coke, effectuée avec très grand soin, en particulier en ce qui concerne la détermination du pouvoir calorifique, nous a permis d'établir un graphique donnant cette caractéristique en fonction des teneurs en humidité, en cendres, et en matières volatiles à 1050°. Le résultat lu sur un graphique ne diffère jamais plus de 2,5 pour mille de celui que donne l'expérience (différence inférieure à 1 0/00 dans 46 0/0 des cas, inférieure à 2 0/00 dans 95 0/0 des cas).

Les coques examinés contenaient de 0,5 à 8 0/0 de matières volatiles et de 3 à 25 0/0 de cendres; ils provenaient de diverses cokeries, et aussi bien de criblage que de broyage.

Si l'on désigne par a 0/0 l'humidité d'un coke brut, et par c 0/0 et V 0/0 les teneurs en cendres et en matières volatiles du coke sec, le pouvoir calorifique du coke brut est donné par la formule

$$P = \frac{100 - a}{100} \times \frac{100 - c}{100} \times F(V),$$

$F(V)$ étant une fonction de la seule variable V représentée par une courbe établie expérimentalement, et qui sera publiée dans un autre recueil.

Comparaison entre l'activité de deux catalyseurs au nickel.

Communication de M. A. DUHAMEL.

Nous avons préparé un nickel très divisé en déplaçant quantitativement le nickel d'une solution de chlorure ou de sulfate par un excès de zinc pur en poudre. L'excès de zinc et son hydrate étaient éliminés par une solution fortement ammoniacale de chlorure d'ammonium.

Nous avons comparé l'activité de ce catalyseur à celle d'un nickel Raney, relativement à des hydrogénations conduites en milieu liquide, à la pression atmosphérique et à la température ordinaire.

1° Nous avons répété successivement sur les deux catalyseurs quelques-unes des recherches effectuées par M. Dupont (*Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 6, 1021) sur l'hydrogénation des composés éthyléniques en présence de nickel Raney. Nous n'avons pas trouvé jusqu'à présent des différences nettes d'activité. En particulier le safrol, le cinnamate de sodium, l'anéthol, fixent l'hydrogène à peu près avec la même vitesse en présence de l'un ou de l'autre des deux catalyseurs. Avant de généraliser notre conclusion, nous croyons nécessaire de faire de nouveaux essais sur des éthyléniques moins faciles à hydrogéner.

2° Nous avons repris quelques-unes des expériences de MM. Delépine et Horeau sur l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones en présence de soude (*C. R.*, 1935 201, 1301 et *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 1, 31). La fixation d'hydrogène sur l'aldéhyde benzoïque, le furfural, l'acétone, est nettement plus rapide en présence de nickel Raney qu'en présence de nickel déplacé par le zinc.

3° Nous avons essayé ensuite d'hydrogéner en deux temps l'oxyde de mésityle et la benzylidène-acétone qui renferment dans la même molécule une double liaison et un groupe -CO- .

En milieu neutre, l'hydrogénation a lieu presque avec la même vitesse en présence de l'un ou de l'autre catalyseur, et elle s'arrête pratiquement quand la double liaison est saturée. Une addition de soude à ce moment provoque l'hydrogénation de la fonction cétone; dans cette seconde phase, le nickel de Raney se montre plus actif. La différence est particulièrement nette pour la benzylidène-acétone : en présence de nickel de Raney, la vitesse à l'origine est environ quatre fois plus grande qu'en présence de nickel déplacé par le zinc.

Etude des solutions de bromure de cadmium mise en évidence de l'ion cadmiotétrabromure.

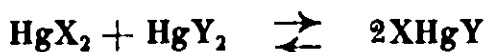
M. F. FRANÇOIS expose les résultats de travaux poursuivis en collaboration avec M. J. WIEMANN et M^{lle} M. L. DELWAULLE.

Les auteurs ont appliqué les méthodes mises au point pour l'étude des solutions d'iodure de cadmium.

a) Le bromure de cadmium étant sensiblement insoluble dans les alcools supérieurs, il a été impossible d'obtenir le spectre des molécules non dissociées.

b) On a donc toujours dans les solutions de bromure de cadmium des ions de brome venant de la dissociation du bromure de cadmium ou apportées par l'adjonction d'un bromure alcalin (qui permet la dissolution du bromure de cadmium dans les alcools). Le spectre Raman toujours le même, quel que soit le solvant et l'excès plus ou moins grand de bromure alcalin mis en jeu, semble comporter deux raies. Une étude plus poussée : inscription au microphotomètre des clichés obtenus au bout de poses variées, montre que ces deux raies sont en réalité deux doublets. L'étude de la dépolarisation a été faite. Le spectre obtenu est à tous points de vue comparable à celui de l'ion $(\text{CdI}_4)^{--}$. C'est donc celui de l'ion $(\text{CdBr}_4)^{--}$. Cet ion a une structure tétraédrique, le cadmium occupant le centre du tétraèdre.

Etude au moyen de l'effet Raman des réactions équilibrées :



(X et Y désignant un halogène ou le radical CN).

M^{lle} M. L. DELWAULLE expose les résultats d'une étude poursuivie en collaboration avec M. F. FRANÇOIS.

Si on dissout dans l'alcool méthylique (A) molécules de HgX_2 et (B) molécules de HgY_2 , la solution contient lorsque l'équilibre est établi $(A-x)$ mol. de HgX_2 , $(B-x)$ mol. de HgY_2 et $(2x)$ mol. de XHgY .

Le spectre Raman de la solution comporte quatre raies : ν_1 caractérise les molécules HgX_2 , l'intensité I_1 de cette raie est proportionnelle à $(A-x)$;

ν_2 caractérise les molécules HgY_2 , l'intensité I_2 de cette raie est proportionnelle à $(B-x)$.

Les deux raies ν'_1 et ν'_2 constituent le spectre de XHgY , il y a un rapport constant entre les intensités I'_1 et I'_2 de ces deux raies chacune étant proportionnelle à (x) .

On a donc les relations : $\frac{I_1}{I_2} = k_{1,2} \frac{A-x}{B-x}$; $\frac{I_1}{I'_1} = k_{1,1'} \frac{A-x}{2x}$; $k_{1,2}$ et $k_{1,1'}$ ne dépendent que de la nature de X et Y. Il se trouve que les quatre raies sont suffisamment voisines pour qu'on puisse au moyen d'une échelle de noircissement déterminée sur chaque plaque pour une longueur d'onde intermédiaire entre celles de ces quatre raies, mesurer au microphotomètre les rapports $\frac{I_1}{I_2}$ et $\frac{I_1}{I'_1}$. Il suffit alors de faire connaître $k_{1,2}$ ou $k_{1,1'}$ pour pouvoir déterminer x . $k_{1,2}$ s'obtient facilement en faisant $A = B$.

Il résulte de nos mesures que si X est le radical CN, la valeur

de α , pour A et B donnés décroît dans de fortes proportions quand on passe pour Y du chlore au brome puis du brome à l'iode.

Au contraire, si on exclut pour X et Y le radical CN, α varie à peine avec Y.

Réductions condensatrices.

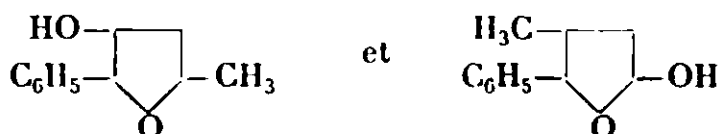
Communication de M. Z. C. GLACET, sur des recherches effectuées en collaboration avec M. J. WIEMANN.

Par réduction des aldéhydes α -éthyléniques au moyen du magnésium et de l'acide acétique, nous avons montré (1 et 2) que l'on obtenait des alcools tétrahydrofuraniques à chaîne latérale non saturée.

L'examen du spectre Raman de ces alcools, de leurs produits de déshydratation et du 2-vinyl-2.5-dihydrofuran, confirme ces résultats. La double liaison nucléaire donne une raie Raman dont la fréquence est voisine de 1610 cm^{-1} . La fréquence de la double liaison de la chaîne latérale est abaissée de 8 à 10 cm^{-1} dans le cas où elle est conjuguée avec une double liaison nucléaire.

Il semble qu'une raie dans la région 820-910 caractérise le noyau furanique; cette raie se dédouble quand le noyau porte deux substituants dissymétriques.

La réduction de l'aldéhyde benzolque ne donnant, dans les conditions employées, que de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne, on a réduit un mélange d'aldéhyde benzolque et d'aldéhyde crotonique; on obtient un mélange (Eb_{14} : 153-158°) qui semble correspondre aux deux alcools :



Pour la fraction Eb_{14} : 155-158° les constantes sont les suivantes : $D_4^{20} = 1,092$; $n_D^{20} = 1,5311$; RMT : 50,44; RMC : 50,37.

Combustion :

Calculé : C 74,1 H 7,88 Trouvé : C 73,8 H 7,97

Par acétylation on n'obtient qu'une monoacétine.

Nous nous proposons d'étudier la structure de ces produits par déshydratation et par oxydation, et de généraliser la réaction au cas des cétones éthyléniques.

1) C. R., 1939, 203, 1233.

2) C. R., 1939, 208, 1323.

Etude dilatométrique de l'évolution thermique des marbres ;

par MM. R. FAIVRE et R. HOURQUIN.

L'analyse dilatométrique effectuée sur de très nombreux échantillons de marbres de provenances différentes révèle une expansion continue, irréversible, qui s'étale depuis la température ordinaire jusqu'aux environs de 700°. G. Chaudron et B. Mikolas (1) ont attribué ce phénomène à la transformation en calcite des cristaux d'aragonite que contient le marbre.

Nous avons montré que l'étalement de cette transformation sur un aussi grand intervalle de température est dû à une hétérogénéité chimique. Le marbre est en effet constitué, en dehors des cristaux de calcite qui ne subissent aucune transformation, de cristaux de carbonates mixtes, $\text{CO}_3(\text{Ca}, \text{M})$, à structure orthorhombique et dont la composition chimique varie d'un cristallite à l'autre. La température de la transformation est très fortement influencée par la teneur en métal M. Ce métal peut être l'un quelconque des métaux susceptibles de donner des carbonates isomorphes de l'une ou de l'autre des deux formes du carbonate de chaux.

La présence de magnésium, dont le carbonate est isomorphe de la calcite, tend à abaisser la température de transformation, c'est-à-dire à restreindre le domaine de stabilité de l'aragonite. L'addition de baryum, dont le carbonate est isomorphe de l'aragonite tend au contraire à élever la température de transformation, par conséquent à élargir la zone de stabilité de l'aragonite.

Les courbes dilatométriques effectuées sur des échantillons pulvérisés et agglomérés conduisent à attribuer au marbre que nous avons étudié, une teneur de 2 à 3 0/0 en carbonates à maille orthorhombique. Ce résultat est en parfait accord avec le fait que l'analyse cristalline par rayons X est impuissante à mettre en évidence la présence d'aragonite.

Si les échantillons d'analyse dilatométrique sont prélevés parallèlement au plan de stratification du marbre, l'anomalie observée est très grande et son amplitude conduirait à attribuer à cette roche une teneur environ 10 fois trop forte en carbonates orthorhombiques. Nous avons reconnu que ce phénomène est dû à une orientation privilégiée des cristaux orthorhombiques dans ce plan.

La formation d'états ordonnés précédant la précipitation des solutions solides d'aluminium ;

par MM. P. LACOMBE et G. CHAUDRON.

Nous avons cherché à généraliser l'idée d'arrangement de la solution solide précédant la précipitation par revenu à basse température que nous avons mis en évidence dans le cas du binaire alumi-

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1936, 3, 142.

nium-magnésium (1). Un alliage aluminium-zinc à 40 0/0 de zinc à la suite d'un revenu de 20 minutes à 140° montre à l'analyse aux rayons X l'existence de nouvelles raies n'appartenant ni à la solution solide initiale ni à la seconde phase devant normalement précipiter. Ces raies sont dues à l'enrichissement en atomes de zinc de certains plans de la solution solide, en particulier pour les plans 110 et 320 de la maille cubique.

De même, en discutant les résultats de Wassermann et Weerts (2) sur l'existence dans les alliages aluminium-cuivre à 5 0/0 de cuivre d'une phase intermédiaire tétragonale de paramètres $c = 11,6 \text{ \AA}$, $a = 8,2 \text{ \AA}$ il semble possible de considérer cette phase comme une véritable surstructure. Le rapport $\frac{a}{c} = 1,414$ qui est précisément égal à $\sqrt{2}$, montre que les deux paramètres de la phase quadratique sont dans le rapport de la diagonale du cube à l'arête du cube. La valeur particulière du rapport $\frac{c}{a}$ conduit, dans le cas des diagrammes de Debye-Scherrer à une ambiguïté sur les valeurs respectives de c et de a . En adoptant les valeurs $c = 8,2$ et $a = 11,6$, il est possible de disposer une maille quadratique dans le réseau cubique de la solution solide elle-même. Cette phase tétragonale constituerait alors un véritable arrangement de la solution solide, les atomes de cuivre se plaçant uniquement aux huit sommets de la phase tétragonale. Il est remarquable que cette disposition permette de retrouver la valeur très approchée de la densité de l'alliage soit un atome de cuivre pour 64 atomes d'aluminium.

Les exemples confirment l'existence de phases ordonnées précédant la précipitation proprement dite.

Préparation et propriétés de la forme hexagonale du nickel ;

par MM. G. LE CLERC et A. MICHEL.

Au cours d'une étude des propriétés catalytiques du nickel, nous avons été amenés à laisser séjourner longuement, en atmosphère d'oxyde de carbone, du nickel cubique obtenu par réduction d'oxyde NiO. Après quelques jours de recuit à 170°, le nickel n'est plus attirable à l'aimant.

Ce produit d'évolution du nickel cubique présente, à l'analyse thermomagnétique, à partir de 250°, un brusque accroissement de l'aimantation, suivi d'un point de Curie à 358° (0, du nickel cubique) ; au refroidissement, l'aimantation croît rapidement à partir du point de Curie. Les diagrammes X (méthode Debye-Scherrer) montrent que l'échantillon, qui possédait initialement la structure hexagonale, est devenu cubique après chauffage. Nous avons ainsi préparé une variété allotropique du nickel, le nickel hexagonal, non ferro-magnétique, qui jusqu'ici n'avait pu être obtenu que par

(1) P. LACOMBE et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1938, 207, 860.

(2) G. WASSERMANN et J. WEERTS, *Metallwirtschaft*, 1935, 14, 605.

pulvérisation cathodique (1). C'est la transformation du nickel hexagonal en nickel cubique qui est responsable de l'acroissement d'aimantation décelé par l'analyse thermomagnétique. Nous avons pu d'une part préciser la structure, d'autre part définir le domaine de stabilité de cette forme hexagonale.

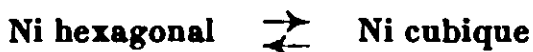
Le dépouillement des diagrammes X permet d'attribuer les paramètres suivant au nickel hexagonal :

$$a = 2,65 \text{ \AA} \quad c = 4,32 \text{ \AA} \quad c/a = 1,63$$

La valeur du rapport c/a montre que l'assemblage du nickel hexagonal est exactement « compact ». Ces paramètres correspondent à un volume atomique de $13,1 \text{ \AA}^3$, plus grand que le volume atomique du nickel cubique ($11 \text{ \AA}^3$). La transformation du nickel hexagonal en nickel cubique doit s'accompagner d'une contraction linéaire de 5,6 0/0. Nous avons trouvé en effet que des baguettes de nickel hexagonal aggloméré montrent au dilatomètre Chévenard une contraction qui s'amorce doucement puis s'accélère jusqu'à la disparition totale de la forme hexagonale. L'amplitude de l'anomalie observée correspond à une contraction de 5,4 0/0, en très bon accord avec la valeur calculée.

L'analyse thermique différentielle a permis de fixer le domaine de stabilité du nickel hexagonal. Cette analyse exécutée en atmosphère inerte avec étalon de nickel cubique, montre que la transformation de la variété hexagonale en la forme cubique se fait avec absorption de chaleur ; la réaction exothermique inverse ne peut avoir lieu au retour, car la vitesse de refroidissement est trop grande. Le sens de l'anomalie thermique, au chauffage, établit que le domaine de stabilité du nickel cubique se place à plus haute température que celui du nickel hexagonal.

Ces expériences montrent la possibilité du passage réversible :



à une température comprise entre 170 et 250° et mettent en lumière le fait que le nickel cubique que l'on observe à la température ordinaire est métastable. On saisit d'une manière extrêmement nette le parallélisme complet entre le nickel et le cobalt qui, lui aussi, passe de la forme « hexagonal compact » à la structure cubique à faces centrées (470°) ; mais tandis que le cobalt est ferromagnétique quelle que soit sa structure, seul le nickel cubique est ferromagnétique. L'explication de cette différence réside dans le fait que la transformation du cobalt ne s'accompagne pas de modification des distances interatomiques tandis que pour le nickel au contraire, il y a une importante contraction.

(1) BREDIG et BERGKAMPF, *Z. phys. Chem.*, Jubilé Bodenstein, 1931, p. 172.

Comparaison entre l'activité du nickel cubique et celle du nickel hexagonal.

MM. G. LE CLERC et H. LEFÈVRE communiquent ce qui suit :

Le Clerc et Michel ont montré (*C. R. Acad. Sc.*, 1939, 208, 1583) que dans certaines conditions le nickel réduit peut prendre la structure hexagonale. Nous avons remarqué que, précisément, le nickel cubique utilisé pour la synthèse d'hydrocarbures liquides par le procédé Fischer, se transforme progressivement, au cours même de la catalyse, en nickel hexagonal, et que, corrélativement, son activité diminue. Mais si l'on provoque son retour à la forme cubique par un chauffage pendant quelques heures à 250° dans le vide ou dans l'azote, son activité réapparaît, égale à celle du début.

D'autre part, tandis que l'hydrogénation du benzène et de la propanone, pour ne citer que deux exemples, s'effectue facilement à 120° sur du nickel cubique, elle échoue complètement sur du nickel hexagonal. De même, tandis que le nickel cubique s'échauffe fortement au contact d'un mélange d'acétylène et d'hydrogène et provoque des condensations, le nickel hexagonal est absolument sans action sur ce mélange de gaz.

Ces observations :

1° Mettent en évidence un mécanisme de vieillissement des catalyseurs au nickel ;

2° Donnent de nouveaux exemples des rapports qui semblent bien exister entre l'activité catalytique et le ferromagnétisme, puisque le nickel cubique, fortement ferromagnétique, est un catalyseur très actif, tandis que, dans les mêmes conditions, le nickel hexagonal, non ferromagnétique, est dépourvu d'activité catalytique.

M. CHAUDRON, ancien président de la Section de Lille, nommé récemment professeur à la Sorbonne, assistait à cette réunion, qui se tint dans la bibliothèque de l'Institut de Chimie Appliquée. Les communications terminées, un vin d'honneur lui fut offert par ses collègues.

SÉANCE DU 7 JUILLET 1939.

*Présidence de M. LEFEBVRE, Président.**Chaleur de combustion de la pyrite.*

M. LEFEBVRE, en son nom et en celui de M. C. GEORGIADIS, communique ce qui suit :

Un de nos collègues, qui prépare actuellement des tables de constantes thermochimiques, nous a demandé de reprendre la détermination directe de la chaleur de combustion de la pyrite; les renseignements donnés à ce sujet par la littérature sont en effet très contradictoires. Disposant dans les laboratoires de recherches de l'Institut de Chimie appliquée de Lille et de l'Institut de la Houille d'une installation calorimétrique tout à fait au point, nous avons brûlé dans une bombe Mahler de la pyrite contenant comme impureté 0,18 0/0 de SiO_2 ; l'oxygène était introduit sous une pression de 25,2 kp^2 environ; le dégagement de chaleur était mesuré au moyen d'un calorimètre Rhône-Poulenc. Nous avons constaté que dans ces conditions presque tout le soufre se retrouve à l'état de SO_2 , et très peu (de l'ordre de 5 0/0) à l'état de SO_3 . L'analyse thermomagnétique de l'oxyde de fer (effectuée par M^{me} André Michel) a montré que celui-ci est constitué intégralement par de la magnétite fondue.

Compte tenu des corrections calorimétriques proprement dites, et des réactions parasites $\text{SO}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3(g) + 22,6 \text{ Cal.}$ et $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 61,3 \text{ Cal.}$, on trouve que la chaleur de combustion à volume constant de 1 g. de la pyrite utilisée, se faisant suivant l'équation $3 \text{FeS}_2 + 8 \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6 \text{SO}_2(g)$, est de 1558 petites calories. On calcule facilement à partir de là que si cette même pyrite brûle sous pression constante avec production de sesquioxyde de fer et d'anhydride sulfureux, conformément à l'équation $2 \text{FeS}_2 + 5,5 \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$, le dégagement de chaleur est de 1647 petites calories par gramme.

Cette recherche fera l'objet d'un mémoire qui paraîtra prochainement dans le *Bulletin*.

Influence de la mercerisation sur les propriétés mécaniques de la fibre de lin.

Communication de M^{lle} V. BOSSUYT.

La mercerisation a été effectuée sur la fibre purifiée par des traitements alternativement alcalins et oxydants (soude à 10 0/0 à 100°; hypochlorite de soude : 1 g. de Cl /actif/litre $p_{\text{H}} = 10$) jusqu'à élimination complète des matières solubles dans ces conditions

(37 0/0 du poids de la libre). La concentration de la sonde mercerisante est égale à 17-18 0/0.

La détermination des allongements relatifs à la rupture (A 0/0) en fonction de la longueur l de fibre soumise à la traction montre que cette caractéristique augmente lorsque l diminue. La variation n'est pas régulière : entre 10 mm. et 3 mm. environ l'allongement relatif varie linéairement, à partir de 3 mm. environ la courbe prend une allure exponentielle indiquant une augmentation très rapide de l'allure.

Les caractéristiques mécaniques obtenues sont les suivantes :

1° Cas de la fibre contenant son « eau d'humidité » (9 0/0) :

pour $l = 10$ mm.	A 0/0 = 15	R = 40 kg/mm ²
$l = 3$ mm.	A 0/0 = 30	R = 95 kg/mm ²
$l = 1/2$ mm.	A 0/0 = 110	R = 110 kg/mm ²

2° Cas de la fibre gonflée dans la formamide :

$l = 10$ mm.	A 0/0 = 45	R = 35 kg/mm ²
$l = 3$ mm.	A 0/0 = 95	R = 60 kg/mm ²
$l = 1/2$ mm.	A 0/0 = 360	R = 75 kg/mm ²

Les courbes analogues ont été établies avec la viscose. La courbe des allongements relatifs est très voisine de celle de la fibre de lin et présente en particulier la brisure (pour $l = 3$ mm. env.) observée dans le cas de cette dernière fibre.

Sur le spectre Raman de quelques nitrates en solution dans l'acétone.

M^{lle} DELWAULLE expose les résultats d'un travail poursuivi en collaboration avec M. F. FRANÇOIS.

Le spectre Raman des solutions aqueuses de nitrates ne présente que les raies connues de l'ion $(\text{NO}_3)^-$. Ces sels sont donc complètement dissociés. Les auteurs ont établi qu'il n'était pas possible dans l'eau de diminuer cette dissociation par apport d'ion $(\text{NO}_3)^-$ (apportés par un nitrate alcalin ou par de l'acide nitrique). Dans l'acétone au contraire, à condition que la solution ne contienne pas d'eau, les auteurs ont pu mettre en évidence l'existence de molécules de nitrate mercurique et de nitrate de zinc. Le spectre Raman de ces nitrates comporte une raie forte, polarisée, qu'il faut attribuer à la liaison métal- NO_3 , liaison comparable à la liaison métal-halogène. Les fréquences sont :

pour Cl_2Hg	320 cm ⁻¹	pour $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$	302 cm ⁻¹
pour Cl_2Zn	305 cm ⁻¹	pour $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$	272 cm ⁻¹

Le spectre ne comporte pas les raies caractéristiques de l'ion $(\text{NO}_3)^-$ mais un ensemble de raies dont l'étude fera l'objet d'un autre travail.

Société chimique de France.
Section de Rennes-Angers-Nantes.

NANTES : SÉANCE DU 28 JUIN 1989.

Présidence de M. BOUZAT, président.

Renouvellement du Bureau.

Président : M. CONDUCHÉ.

Vice-Présidents : MM. PAUL, LASSAUSSE.

Secrétaire-Trésorier : M. VÈNE.

Sur l'acide α,α -diphénylsuccinique ; par F. SALMON-LEGAGNEUR.

L'acide α,β -diphénylsuccinique (I), sous ses différentes formes, a fait l'objet de nombreux travaux ; par contre son isomère dissymétrique l'acide α,α -diphénylsuccinique (II) ne semble pas avoir



été signalé jusqu'à présent. Ce dernier composé, pouvant présenter quelque intérêt pour l'étude de la réactivité comparée de deux fonctions acides liées à des carbones très inégalement substitués, l'auteur a cherché à combler cette lacune.

La condensation du bromacétate d'éthyle avec le nitrile diphénylacétique en présence d'alcoolate de sodium, suivie d'une double saponification alcaline puis chlorhydrique, a permis d'arriver au résultat cherché. L'acide α,α -diphénylsuccinique, ainsi obtenu, fond instantanément à 197-199°. En raison de sa dissymétrie il a été relativement aisé de préparer tous les différents esters méthyliques et éthyliques, neutres ou acides, que l'on pouvait concevoir et qui sont d'ailleurs tous cristallisés. L'anhydride (F. 90-91°) et l'imide (F. 139°) ont été également facilement obtenus et il y a lieu de noter que la présence de deux radicaux phényle sur le carbone en α d'une molécule succinique semble favoriser très nettement la formation d'anhydride autant que la réaction inverse d'hydrolyse à partir de ce dernier.

Étant donné sa structure particulière l'acide α,α -diphénylsuccinique et ses dérivés se prêtent à plusieurs réactions intéressantes dont l'étude a été commencée. On peut signaler dès maintenant la condensation de l'anhydride avec la résorsine ; la substance jaune obtenue possède en solution aqueuse alcaline une très belle et intense fluorescence verte analogue à celle de la fluorescéine.

Condensation de l'ester méthylique de l'acide β -aldéhyde camphorique avec l' α -bromopropionate d'éthyle ;

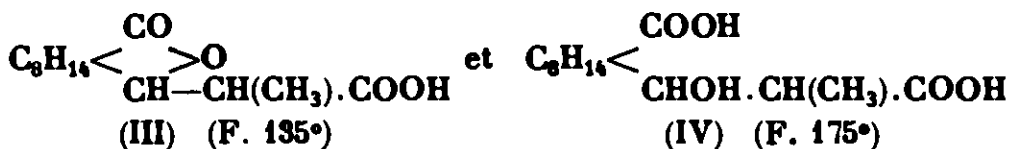
par F. SALMON-LEGAGNEUR et J. VÈNE.

La condensation de l'ester méthylique de l'acide β -aldéhyde camphorique avec l' α -bromopropionate d'éthyle en présence de zinc donne des résultats plus complexes que celle précédemment effectuée avec l' α -bromacétate d'éthyle (Cf. F. Salmon-Legagneur, *Bull.*, 1932 (5), 51, 807). Elle fournit en effet, à côté de l'ester β -campholide propionique :



un autre corps cristallisé (F. 90°) de même composition centésimale et une proportion notable d'huile incristallisable.

L'action de la potasse sur (I) conduit à l'obtention d'au moins trois corps :



La séparation, assez pénible, de ces trois corps à partir du produit brut de la réaction est fondée sur la différence de leurs solubilités dans un mélange hydroalcoolique, l'ordre de solubilité croissante étant : (II), (III), (IV). Il est à remarquer que (III) et (IV) peuvent cristalliser respectivement avec une ou deux molécules d'eau ; ces formes hydratées fondent toutes deux vers $102-103^\circ$.

L'hydrogénation de (II) par voie catalytique sur platine conduit au diacide saturé :



mais est beaucoup moins aisée que celle de son homologue inférieur.

La calcination du sel de plomb de cet acide, qui devrait conduire au méthyl- β -homocamphre, a été essayée, mais n'a pas permis jusqu'ici d'obtenir ce dernier à l'état pur.

Synthèses diéniques dans la série furanique ;

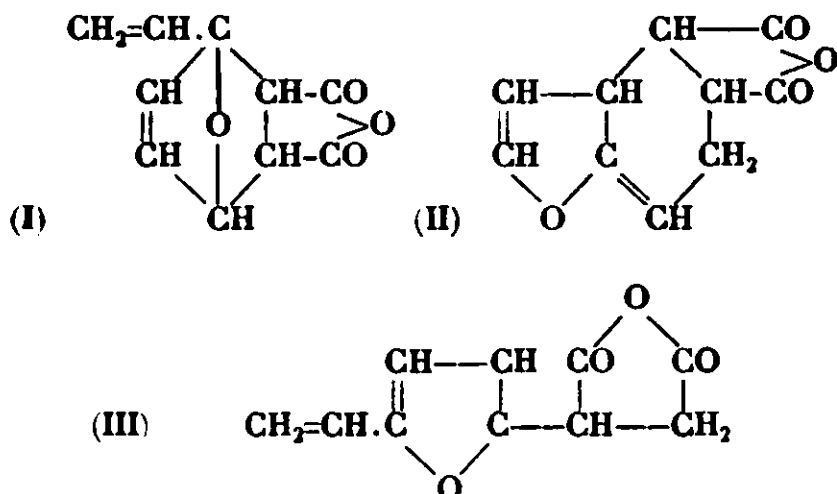
par Raymond PAUL.

Comme l'ont établi divers auteurs, et comme j'ai pu l'observer avec l'héptyl, l'amyl et le benzylfuran, l'addition de l'anhydride

maléique au noyau furanique se fait aisément en milieu étheré et à la température ordinaire. Les adducts ainsi obtenus (dérivant de l'époxy-1.4-cyclohexène-2) sont entièrement dissociés en leurs composants par l'eau bouillante; en présence de nickel de Raney ou de platine, ils fixent très rapidement 1 mol. d'hydrogène (P et T ordinaire).

D'après Van Campen et Johnson (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 130), la condensation précédente n'est plus possible avec les dérivés furaniques possédant une chaîne latérale éthylénique reliée directement au noyau. Cette inertie des furylalcènes paraissant surprenante, j'ai repris cette étude sur le plus simple d'entre eux, le furyléthylène.

Contrairement aux conclusions des savants américains, ce composé se condense molécule à molécule avec l'anhydride maléique; si nous n'écartons pas *a priori* l'hypothèse d'une addition substituante (cf. R. Delaby *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 768) on peut envisager pour l'adduct les trois formules suivantes :



Or on a constaté que cet adduct : A) ne donne pas de méthanal par ozonolyse, B) est stable vis-à-vis de l'eau bouillante, C) fixe seulement 2 mol. d'hydrogène, à 100° et sous 50 at. La formule I est donc écartée par les résultats A et B, et la formule III par les résultats A et C.

Provisoirement on a adopté la formule II, ce qui revient à admettre que des deux systèmes diéniques existant dans le furyléthylène



c'est le système formé par la conjugaison de la double liaison latérale avec l'une des liaisons éthyléniques nucléaires qui a joué dans la réaction de Diels et Aider.

Hydrogénation de quelques alcaloïdes du quinquina à l'aide du nickel de Raney ; par R. PAUL et H. COTTIN.

Jusqu'ici l'hydrogénation des alcaloïdes du quinquina s'est faite surtout à l'aide du platine et du palladium colloïdal (Skita et ses collab., (*Ber.*, 1911, 45, 2862 ; 1912, 45, 3312 ; 1916, 49, 1597) ce qui oblige à traiter les chlorhydrates. Le nickel de Raney étant particulièrement actif dans l'hydrogénation des liaisons du type $-CH=CH_2$, nous avons cherché s'il n'était pas possible d'hydrogéner directement les bases libres à l'aide de ce catalyseur.

La quinine en solution dans l'acétate d'éthyle, fixe très rapidement 1 mol. d'hydrogène, sous la pression normale et à la température ordinaire. On isole facilement la *dihydroquinine*, fusible à 172-173° (proj.).

La cinchonidine, a été hydrogénée dans les mêmes conditions, mais en solution alcoolique ; la *dihydrocinchonidine* cristallise dans l'alcool en belles aiguilles fusibles à 235-236° (proj.).

La quinidine et la cinchonine, trop peu solubles dans les solvants précédents, ont été hydrogénées à l'état d'acétates. Les *dihydroquinidine* et *dihydrocinchonidine*, recristallisées dans l'alcool, fondent respectivement à 169-170° et 274° (proj.). Alors que la dihydrocinchonine et la dihydrocinchonidine cristallisent très pures, la dihydroquinine et la dihydroquinidine retiennent toujours une notable quantité de solvant (eau, benzène ou alcool), qu'elles ne perdent qu'à 100-105°.

A 125° et sous 50 atm. la quinine (sel. acétate d'éthyle) fixe seulement 3 molécules d'hydrogène. L'absorption de la première molécule se fait en quelques minutes, tandis que les deux autres se fixent très lentement. Il est donc peu probable qu'il y ait déméthylation et retour au noyau de la cinchonine, comme dans le cas du platine. Cependant la nature du produit d'hydrogénation n'a pas encore été établie avec certitude.

Plusieurs dérivés cristallisés ont été obtenus et seront décrits dans une prochaine note.

Influence des substitutions et chaînes latérales sur l'aptitude à l'hydrogénation du noyau benzénique en présence de nickel de Raney ; par G. HILLY.

La supériorité du nickel de Raney sur les différents nickels réduits, supériorité indiscutable dans l'hydrogénation des composés acétyléniques ou éthyléniques ou encore du groupement $=CO$, ne semble pas évidente dans l'hydrogénation du noyau benzénique si l'on en juge par l'insuccès des tentatives faites sur certains dérivés, l'oxyde de phényle et le diméthoxy-1.4-benzène, par exemple.

Le but de l'étude entreprise est de vérifier si l'introduction de certains substituants dans le noyau ou l'adjonction de certaines chaînes latérales ne sont pas susceptibles de faciliter cette hydrogénation.

Voici quelques résultats :

Substances hydrogénées	N. de molécules	Mol. H ₂ absorbées	T	P. kg/cm ²	T. en minutes	Produits obtenus
Phénol ordinaire	0,10	0,29	100	60	60	cyclohexanol
Bésorcine.....	0,10	0,30	100	58	34	resorcite
Hydroquinone.....	0,10	0,30	100	51	48	(cis + trans) 93 0/0 quinite
Pyrocatechine	0,10	9,30	100	42	52	(cis + trans) 90 0/0 pyrocatechite
Ethylbenzène.....	0,10	0,27	130	60	90	(cis + trans) 89 0/0 Éthylcyclohexane
Alcool banzylique	0,15	0,12	145	80	120	Toluène
Acétophénone.....	0,15	0,41	160	125	50	Éthylbenzène (70 0/0)
Benzophénone.....	0,10	—	110	60	35	Diphénylméthane (89 0/0)
Benzoate d'éthyle.....	0,10	0,30	160	75	35	Hexahydroben- zoate d'éthyle
Phénylacétate d'éthyle.	0,10	0,29	155	86	75	Hexahydrophényl- acétate d'éthyle 88 0/0
Aniline	0,15	0,42	110/160	73	120	Cyclo et dicyclo- hexylamine en pro- portions variables avec T

Conclusions :

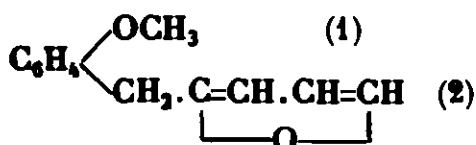
1° On constate que l'hydrogénation du noyau des phénols, carbures, esters et amines essayés est possible, par contre l'alcool et les cétones expérimentés n'ont subi que l'hydrogénolyse de la chaîne latérale. La non-hydrogénation de leur noyau peut être attribuée soit à la présence d'un -OH ou d'un =CO en position α , soit plus vraisemblablement à la formation d'eau qui, non miscible avec les carbures obtenus est absorbée par le nickel. Le catalyseur s'agglomère alors en petites masses et son très mauvais contact avec la matière à hydrogéner expliquerait l'arrêt de la réaction;

2° Adkins (1) et ses collaborateurs ont hydrogéné de nombreux dérivés aromatiques en présence de nickel réduit. Si l'on compare ses résultats aux nôtres on constate que le nickel réduit est plus actif que le nickel de Raney dans l'hydrogénation des alcools et éthers phénoliques, mais moins actif dans l'hydrogénation des phénols esters et amines. Enfin, comme on pouvait le prévoir, la réduction du groupement =CO des cétones aromatiques est beaucoup plus rapide en présence du nickel de Raney qu'en présence du nickel réduit.

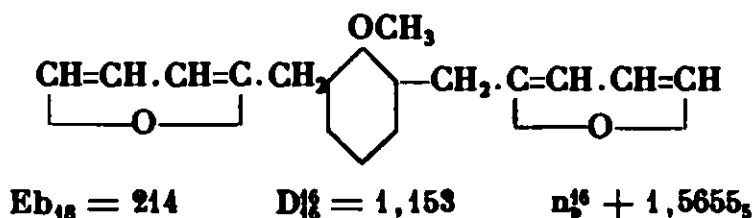
Sur quelques dérivés du propyl- α -coumarane : par A. NORMANT.

En traitant par le sulfate de méthyle les produits phénoliques de la furylation du phénol, en milieu toluénique, on isole;

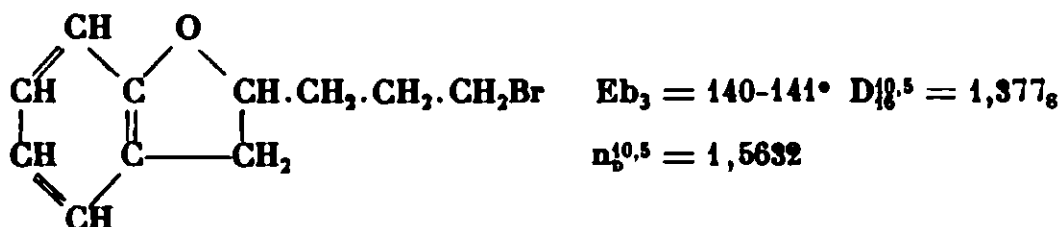
(1) H. ADKINS et HOWARD, J. CRAMER, The Use of Nickel as a catalyst for hydrogenation, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4349. — DRIVOKI et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 1868.

1° — *Le méthoxy-1-furfuryl-2-benzène*

Rendement 32 0/0 de l'alcool, déjà décrit (R. Paul et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 3, p. 1148) et

2° *Le méthoxy-1-difurfuryl-2.6-benzène*. Rendement 18 0/0.

Le premier composé est hydrogéné au Ni de Raney, traité par BrH gazeux à 110° et par HONa à 30 0/0. Il donne le :

3- *Bromopropyl-coumarane*. Rendement 55-60 0/0.

Ce bromure nous a servi de point de départ pour la préparation d'un certain nombre de dérivés du propyl-α-coumarane.

Propyl-α-coumarane. (Hydrolyse du Br propylcoumarane magnésium).

Rendement 86 0/0 Eb₁₀ = 107° D₄^{10,5} = 1,001₅ n_D^{10,5} = 1,5221₈

3-*Cyano-propyl-α-coumarane*. (Bromure + CNNa).

Rendement 93 0/0 Eb₃ = 164-165° D₄¹⁰ = 1,091 n_D¹⁰ = 1,5376

Acide coumarane butanolique. (Nitrile + HOK). Rendement presque théorique. Lamelles (eau). Prismes (C₆H₆ + éther pétrole), F. 64° (capill.).

Acétate de propyl-α-coumarane. (Bromure + CH₃.COOAg).

Rendement 80 0/0 Eb₃ = 140-141° D₄¹⁰ = 1,125 n_D¹⁰ = 1,5303

Propanol-α-coumarane. (Acétate + baryte).

Rendement 86 0/0 Eb₃ = 136-138° D₄¹⁰ = 1,128 n_D¹⁵ = 1,5523

Phényluréthane: prismes hexagonaux (C_6H_6 + éther pétrole)
F. 137° (Maq. proj.).

3-Méthoxy-propyl- α -coumarane. (Bromure + méthylate de Na).

Rendement 80 0/0 Eb₁₁ = 145-146° D₄²⁰ = 1,046 n_D²⁰ = 1,5207

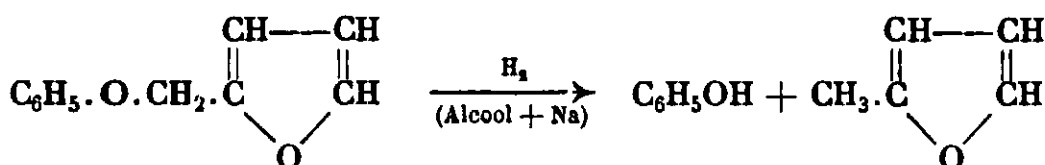
Nous nous proposons de généraliser ces cyclisations. Ses travaux sont en cours, pour obtenir, à partir de l'oxyde de phényle et de tétrahydro-furfuryle, la série propyl- β -coumaranique.

Sur la coupure de la liaison oxydique dans quelques éthers phénoliques de l'alcool furfurylique; par H. NORMANT.

En vue de comparer la mobilité des radicaux allyle, benzyle et furfuryle nous avons effectué les essais suivants :

A. — Action du sodium et de l'alcool.

L'oxyde de phényle et de furfuryle est scindé suivant le schéma

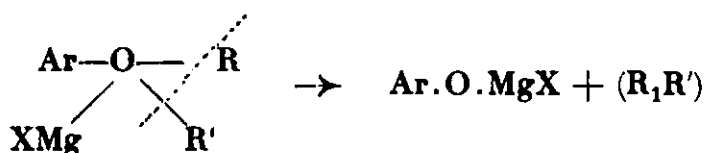


On retrouve la quantité théorique de phénol, mais seulement 64 0/0 de Sylvane (pertes dues à sa solubilité), identifié par ses constantes et son dérivé chloromercurique (R. Paul, *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 2, p. 2224).

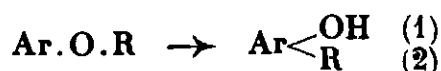
Une réaction analogue a été observée avec les éthers benzyliques (Ducasse, thèse) et cinnamiques (L. Bert et Anglade *C. R.*, 1929, 189, 645).

B. — Action des magnésiens.

A côté de la réaction classique de coupure :



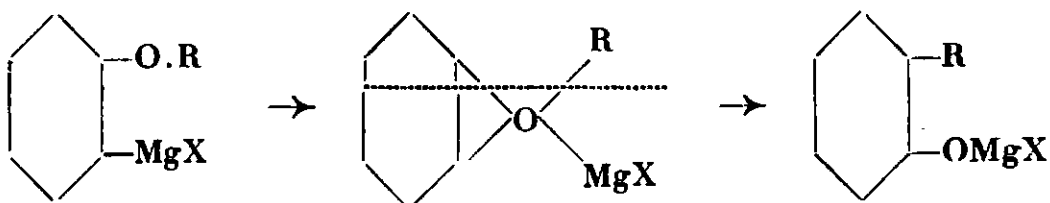
(V. Grignard et J. Ritz, (*Bull. Soc. Chim.* (5), t. 3, p. 1181) nous avons observé une transposition partielle de l'éther en phénol :



Cette réaction, nouvelle à notre connaissance, peut s'interpréter ainsi :

1° Introduction du groupe MgX en ortho dans le noyau (F. Challenger et Miller S. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, p. 894-899) ;

2° Formation d'un oxonium par réaction intramoléculaire :



Des résultats relatifs à ces deux points, seront publiés prochainement.

Essai I. — Oxyde de phényle et de furfuryle et bromure de Mg-*n*-butyle suivant les indications de Luttringhans, V. Sääf. Hauschild (*Ber.*, 1938, 71, 1673-1681).

Réaction très violente. On isole :

Phénol (40 0/0). Furfurylphénol (44 0/0). Furyl pentane (31 0/0)

Furylpentane : $E_{b_{20,5}} = 64-65^\circ$ $D_{40}^{20} = 0,883$ $n_D^{19} = 1,4482$

Dérivés chloromercurique (alcool + eau) F. 84-85° (Maq. proj.).

Essais II et suivants. — Chasser éther, remplacer par C_6H_6 , réaction régulière. On a opéré avec le chlorure de Mg-*n*-butyle.

Phénol de coupure			Phénol de transp. et dérivés		Furyl- pentane		
Ether furfuryl du phénol.	60 0/0	de l'éther	31 0/0	de l'éther	Ph-uréthane F. 99-100 (1)	46 0/0 de th.	
—	—	gaïacol. 74 0/0	—	14 0/0	—	oxy-acétique F. 85° (2)	63 0/0
—	—	<i>p</i> -crésol. 69 0/0	—	20 0/0	—	oxy-acétique F. 127-127,5° (3)	48 0/0
—	furfuryl phénol (5).	traces	—	79 0/0	—	Ethers méthyl (4)	15 0/0

L'étude des réactions est poursuivie.

Attaque des canalisations en zinc électrolytique ;

par MM. LECRECQ et SCHMITT.

Continuant leurs recherches sur la corrosion des métaux par les eaux peu minéralisées de Bretagne, les auteurs ont étudié le cas

(1) R. PAULET et H. NORMANT. *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 5, p. 1148.

(2) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 5 p. 1598,

(3) Identique à celui de l' α -furfuryl-*p*-crésol (H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 4, p. 1632).

(4) Dont 56 0/0 en méthoxydifurfurylbenzène (noté précédente) et 23 0/0 non identifié, alcoylation probable de la chaîne latérale.

(5) Produit de queues (16 0/0) de la furylation du phénol en milieu alcoolique, $E_{b_{18}} : 203-205$; $E_{b_2} : 174-178$, $D_{40}^{18} = 1,168$; $n_D^{16} = 1,5674$.

particulier des canalisations en zinc électrolytique doublé de plomb.

Le temps de contact joue un rôle extrêmement important.

La teneur en zinc passe par un maximum en fonction du temps ; il en est de même du titre hydrotimétrique (Th). Le p_H dans l'eau de contact croît très rapidement d'abord, semble vouloir se fixer, puis croît ensuite jusqu'à une valeur très élevée.

La quantité de gaz carbonique a été également mesurée. Le dégagement d'hydrogène est extrêmement visible (l'eau tirée a un aspect laiteux du aux bulles gazeuses) après une durée de contact de l'ordre d'une semaine.

Voici pour fixer les idées quelques chiffres :

Temps de contact en h...	0	1	3,30	5	10	18	39	168	1440
CO ₂ en mmg./litre	30	24	24	24	24	24	23	12	0
Th	3,5	4,5	6,5	7,5	8	8	8	7	4,5
Ph	6,10	6,32	6,59	6,74	7,00	7,20	7,20	7,20	9,45
Zn en mmg./litre.....	0	6	16	17,5	20	23	26	11	6

Les auteurs donnent l'explication des phénomènes observés. Ceux-ci confirment les résultats obtenus par MM. Taboury et Gray, (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 368 et 374).

Il est procédé actuellement à l'étude de la formation des enduits protecteurs.

Recherche et dosage de la farine de riz dans la farine de blé noir ; par MM. LECRECQ et SCHMITT.

Les diverses méthodes d'analyse des farines ont été examinées. L'examen direct au microscope ne donne aucun renseignement (les grains d'amidon de sarrazin et de riz ayant des aspects pratiquement identiques). Les colorations différentielles n'améliorent pas le procédé de façon suffisante.

L'oxydoréduction ne donne également que des résultats incertains ; l'âge de la farine et le taux d'extraction intervenant dans ces réactions. Ces mêmes causes d'erreur se retrouvent dans les phénomènes colorés qui accompagnent l'action des diastases. La fluorescence des solutions éthérées donne de meilleurs résultats à condition de faire les spectres. L'étude des P_H et de la néphélométrie des extraits aqueux des farines, montre l'existence de phénomènes périodiques intéressants (interréaction des albuminoïdes).

La meilleure méthode pour déceler la farine de riz est celle de Bellier légèrement modifiée : on agite 1 g. de farine avec 25 cm³ de réactif de Bellier. On examine au microscope après un séjour de 2 heures à l'étuve à 37°. Seuls les grains d'amidon de riz ne sont pas attaqués. On peut de cette manière retrouver le riz dans une farine de blé noir ne contenant que 1 0/0 de riz.

Cette méthode permet de connaître approximativement la quantité de farine étrangère. Pour avoir un résultat plus précis (à 5 0/0 il faut utiliser la différence de température d'empesage des amidons

de riz et de sarrazin comme l'a proposé H. Le Corvaisier (*Bull. Soc. Chim. France* (C. R., des séances octobre 1938).

Conférences.

M. SCHMITT, dans une conférence intitulée : Pollution des eaux. Capacité d'épuration des cours d'eaux a montré les progrès importants réalisés dans le domaine de l'analyse chimique et biochimique des eaux. Les conclusions sont particulièrement nettes et importantes.

M. DELABY a exposé les techniques modernes employées dans l'analyse par « Stilliréaction ». Les expériences effectuées furent des plus démonstratives.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 29. — Contribution à l'étude des sols (23^e note) : Détermination de l'acide phosphorique « assimilable »; par J. CLARENS et J. LACROIX.

(17.7.1939.)

On ne peut avoir une idée précise de la quantité d'acide phosphorique « assimilable » d'un sol au moyen d'un seul traitement par une solution acide d'un échantillon du sol étudié, aboutissant à un équilibre variable avec les conditions de l'expérience.

Un épuisement par l'eau donnera l'acide phosphorique susceptible de passer en solution colloïdale à l'état de humosilicophosphate.

L'épuisement par une solution de chlorure de calcium (environ $n/20$) saturée de CO_2 donnera l'acide phosphorique existant à l'état de phosphates de calcium ou de phosphates de magnésium.

Enfin un épuisement par une solution d'acide fort étendu (P_H environ 3) donnera les deux premiers groupes et en plus l'acide phosphorique à l'état de phosphates de fer et de phosphates d'aluminium solubles dans les acides forts étendus.

Entre ces trois groupes peuvent se produire dans le sol des échanges à la faveur des variations de P_H existant entre différents points souvent très rapprochés d'un même sol.

Nous employons l'épithète « assimilable » pour obéir à l'usage : en réalité elle n'a pas de signification précise.

On utilise généralement, presque officiellement, pour cette détermination soit la méthode de Dyer, soit la méthode de Schlœsing plus ou moins modifiée.

Les résultats obtenus par la première de ces méthodes ne peuvent avoir qu'une signification empirique; on ne peut évidemment définir l'équilibre d'un système à P_H variable avec l'échantillon étudié, dans lequel réagissent des ions phosphoriques sur des ions Al et Fe, ces derniers en quantité variable et pouvant figurer à la fois dans des anions et des cations.

La signification des résultats obtenus par la méthode de Schlœsing est plus nette. Dans le milieu acide réalisé les divers phosphates de chaux sont dissous et aussi les phosphates d'aluminium ou de fer. Mais une partie des ions phosphoriques d'abord dissous sera précipitée à l'état de phosphates d'aluminium ou de fer dans une proportion impossible à déterminer et variable d'ailleurs suivant les conditions réalisées pour chaque échantillon. On a remarqué depuis longtemps que dans le traitement d'un sol par les acides minéraux la quantité d'acide phosphorique dissous variait avec la durée de contact de l'acide avec l'échantillon, diminuant avec le temps. Pour expliquer cette particularité on a eu même recours, bien inu-

tilement, aux phénomènes d'adsorption ; il est une infinité de systèmes où la chimie colloïdale n'a rien à faire dans lesquels l'équilibre ne s'établit qu'après un temps plus ou moins long.

La comparaison des résultats obtenus par ces méthodes avec les résultats de l'expérimentation agricole ne peuvent aboutir à des lois générales. Nous répétons une fois de plus que chaque sol réagit aux engrais à sa façon ; le but de la chimie agricole doit être non pas de donner des lois générales, mais de trouver des méthodes suffisamment précises et assez simples pour pouvoir être pratiquement appliquées à chaque échantillon de sol.

C'est dans cet esprit que nous allons étudier une terre silico-argileuse, non calcaire, assez pauvre en humus. Son pouvoir tampon tel qu'il a été défini dans une des notes précédentes (19^e) parues sous le même titre général que la note actuelle dans le *Bull. Soc. Chim.* et désignées par un numéro, est de 5,6 cm³ pour 10 g., ce qui veut dire que 10 g. de terre peuvent saturer 5,6 cm³ de solution acide $n/10$ avant que le P_H ne devienne inférieur à 6 et que l'alumine contenue dans cette terre entre en solution, introduisant des ions Al dans le liquide surnageant le précipité, après une durée de contact de quelques heures.

On a coutume de ranger les formes de l'acide phosphorique du sol soluble dans les acides forts étendus en deux catégories : phosphates de chaux solubles dans les solutions d'acides faibles, même les solutions carboniques, et les phosphates d'aluminium ou de fer solubles seulement dans les acides forts, par suite prétendus inutilisables par les récoltes, donc sans valeur.

MÉTHODE DE DOSAGE EMPLOYÉE.

Les solutions à titrer sont pauvres en acide phosphorique ; une méthode colorimétrique est donc de rigueur. Nous avons choisi la méthode de Denigès, dite céruléo-molybdimétrique, à laquelle nous avons apporté de légères modifications. Nous ne rentrerons pas dans les détails, on voudra bien se reporter à Denigès, Chelle et Labat, *Précis de Chimie Analytique*, 1931, 2, 350. On y trouvera le mode de préparation de deux réactifs A et B.

5 cm³ de la solution à titrer sont additionnés de 6 gouttes de A et 2 gouttes de B puis portés rapidement à l'ébullition prolongée de 10 à 12 secondes. Le bleu obtenu ne doit pas être trop intense ; s'il en était autrement on diluerait convenablement la liqueur en prenant suivant les cas 1 ou 2 ou 3 cm³ et l'on compléterait avec de l'eau distillée à 5 cm³ sur lesquels on opérerait.

D'autre part on prend 5 cm³ d'eau distillée exempte de phosphates que l'on additionne du même nombre de gouttes des réactifs A et B utilisés pour les 5 cm³ de la solution à titrer et à l'aide d'une microburette, on verse quelques gouttes d'une solution de phosphate disodique $n/1.000$, contenant par conséquent par litre une quantité de phosphate correspondant à 0,02366 g. de P_2O_5 , jusqu'à obtenir après quelques secondes d'ébullition un bleu aussi voisin que possible de celui obtenu avec la solution à titrer.

Pour une comparaison plus rigoureuse on recommence l'expérience en utilisant le résultat trouvé dans l'expérience précédente simplement approximative. On reprend 5 cm³ de la solution à titrer et on y ajoute un volume d'eau distillée égal au volume de la solution phosphorique employé dans l'expérience préliminaire. On y ajoute comme précédemment 6 gouttes de A et 2 gouttes de B puis on porte à l'ébullition pendant quelques secondes. Sur 5 cm³ d'eau distillée on recommence l'opération précédente, mais en ajoutant d'emblée la presque totalité du volume de la solution de phosphate précédemment déterminé, on portera à l'ébullition et on ne tâtonnera que pour les dernières gouttes pour obtenir une coloration identique à celle obtenue avec la solution à titrer. La comparaison définitive des deux solutions colorées doit se faire après leur refroidissement.

Dans le cas de solutions colloïdales les réactifs A et B détruisent le colloïde, donnant dans l'un des tubes un précipité léger qui gêne la comparaison des deux colorations. On centrifugera la solution trouble, le dépôt n'est pas bleu l'acide phosphorique étant extravasé en totalité par l'action des réactifs A et B.

Nous choisirons comme unité provisoire la quantité de P₂O₅ renfermée dans 1 cm³ de la solution titrée précédemment définie. En multipliant les résultats exprimés en cm³ de la liqueur définie plus haut par le coefficient $2,37 \times 10^{-5}$ on aura la quantité d'acide phosphorique correspondante exprimée en P₂O₅.

ETUDE DE LA TERRE.

1° Acide phosphorique soluble dans l'eau.

1,5 g. de la terre définie plus haut sont traités par 125 cm³ d'eau distillée; après quelque temps de contact on centrifuge longuement et on obtient ainsi une solution colloïdale. [La masse de terre en expérience doit être choisie de façon à obtenir des solutions assez riches en acide phosphorique pour que les dosages puissent être faits avec une précision suffisante. Pour une terre pauvre en acide phosphorique « assimilable » il faudrait évidemment augmenter convenablement la masse de l'échantillon.]

5 cm³ de la solution colloïdale obtenue renferment une quantité d'acide phosphorique trouvée égale à 0,16, l'évaluation étant faite avec l'unité définie plus haut (le cm³ de solution n/1.000 en acide phosphorique); il en sera toujours ainsi dans la suite, sauf avis contraire. Un deuxième épuisement donne toujours pour 5 cm³, 0,10; un troisième 0,11; on obtient ensuite successivement: 0,08, 0,08; 0,10; 0,09; 0,05; 0,04; 0,04.

Si l'on met à part la première solution qui peut contenir une petite quantité de phosphate bicalcique légèrement soluble dans l'eau, les solutions suivantes ont une concentration sensiblement constante en acide phosphorique; il semble qu'il se produise un équilibre correspondant à une concentration déterminée de la solution, on pourrait donc réduire le nombre des traitements en em-

ployant chaque fois une quantité d'eau 2 ou 3 fois plus considérable que celle employée dans l'expérience actuelle.

Après 10 épuisements on a extrait par 5 cm³, 0,85. Mais la dernière solution renferme encore une quantité d'acide phosphorique en solution colloïdale certainement petite mais non négligeable et l'extraction complète exigerait une prolongation de l'épuisement.

Les solutions colloïdales dans l'eau évaporées à siccité donnent sur les parois de la capsule un enduit de teinte marron assez foncé. Par calcination cet enduit charbonneux débute, puis en prolongeant l'opération reprend une teinte marron. Le produit obtenu est traité par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et le tout chauffé jusqu'à dessiccation; cela à plusieurs reprises. On épuise par l'eau acidulée par ClH et par filtration on obtient un léger résidu, évidemment de silice, et une solution qui donne les réactions très nettes du fer et de l'aluminium. La composition de ce colloïde est donc très complexe, mais sa solubilité dans l'eau fait qu'on ne peut refuser à l'acide phosphorique qu'il renferme la qualité d'« assimilable ». On pourrait qualifier ce complexe de humophosphosilicate.

2° Acide phosphorique insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts étendus.

Le résidu de l'épuisement que l'on vient d'effectuer est traité par une solution acide renfermant 10 cm³ d'acide chlorhydrique $n/10$ dans 125 cm³, traitement répété jusqu'à épuisement qui nous donnera l'acide phosphorique des phosphates de chaux et aussi l'acide phosphorique des phosphates de fer et des phosphates d'aluminium, ces derniers insolubles dans les acides faibles, mais solubles dans les acides forts.

Pour l'extraction totale on ne peut se contenter d'un seul traitement (méthode de Schlösing) car chaque traitement aboutit seulement à un équilibre entre les ions phosphoriques et les ions Fe et Al; une partie indéterminée des ions phosphoriques restant chaque fois précipitée à l'état de phosphates de fer ou d'aluminium. On n'obtient la totalité des ions phosphoriques que par une suite de traitements en nombre suffisant, qui donnent ici : 0,5; 0,18; 0,08; 0,04; 0,06; 0,05; 0,03; 0,02, en tout 0,96.

En tout avec l'acide phosphorique extrait par l'eau (1°) :
 $0,85 + 0,96 = 1,81$.

3° Acide phosphorique des phosphates de chaux soluble dans les solutions d'acides faibles, même les solutions carboniques.

Le chlorure de calcium en solution environ $n/20$ empêche le passage en solution du colloïde (1°). Pour avoir 3° il suffira donc d'épuiser le sol par une solution environ $n/20$ de CaCl₂ saturée de CO₂.

On obtient ainsi, toujours pour un échantillon de 1,5 g., par une suite de traitements chacun avec 125 cm³ de solution : 0,22; 0,16; 0,15; 0,10; 0,04; 0,04; 0,03; 0,02, en tout 0,76.

La comparaison de ce résultat avec la valeur 0,96 trouvée par le deuxième épuisement (2°) pour l'ensemble : reste très faible d'acide phosphorique soluble dans l'eau en solution colloïdale, acide phosphorique des phosphates de chaux et des phosphates d'aluminium ou de fer montre que cette dernière partie (phosphates d'aluminium et phosphates de fer), insoluble dans l'eau et dans les acides faibles, est très petite, moindre que $0,96 - 0,76 = 0,2$, puisque le premier épuisement (1°) n'a pas été complet.

Cette terre renferme presque tout l'acide phosphorique qui n'est pas à l'état de phosphate de chaux, et qui est d'habitude rangé schématiquement dans le groupe phosphates de fer et d'aluminium, sous une forme soluble dans l'eau, sûrement facilement assimilable.

Nous ne pouvons rentrer ici dans la discussion des modes de fixation des radicaux phosphoriques sur le sol : mais le lecteur auquel cette question semblera intéressante trouvera des détails dans H. Margulis, Thèse de Doctorat, Toulouse 1939, 2° partie, chapitre 7. Il est évident que pour passer en solution dans l'eau à l'état de silicophosphates les radicaux phosphoriques doivent exister dans le sol déjà réunis aux radicaux siliciques, et cette soudure ne se fait évidemment que par l'intermédiaire de Al ou de Fe. La partie précipitée simplement à l'état de PO_4Fe ou de PO_4Al , en très petite quantité dans ce cas particulier, serait insoluble dans l'eau.

En continuant l'épuisement par la solution d'acide fort, étendue, on aura l'acide phosphorique susceptible de passer en solution dans l'eau à l'état de complexe colloïdal détruit ici par l'acide fort, plus l'acide phosphorique existant à l'état de phosphates de fer ou d'aluminium solubles seulement dans les acides forts. On trouve ainsi successivement : 0,50 ; 0,22 ; 0,12 ; 0,08 ; 0,04 ; 0,04 ; 0,02 ; 0,02, en tout 1,04.

La quantité totale d'acide phosphorique extraite ainsi par les deux derniers traitements est de $0,76 + 1,04 = 1,80$, résultat très sensiblement identique au résultat obtenu par les traitements 1° et 2°. Cette identité de résultats constitue une vérification intéressante.

Il est évident que pour la séparation des trois formes d'acide phosphorique ainsi définies on peut modifier le mode opératoire : on pourra par exemple sur un seul échantillon épuiser d'abord par l'eau, on aura ainsi l'acide phosphorique soluble dans l'eau, ensuite par la solution de CaCl_2 saturée de CO_2 , qui donnera l'acide phosphorique des phosphates de chaux, et enfin par une solution d'acide fort dont le P_H final devra être de l'ordre de 3 ; cette dernière opération donnant l'acide phosphorique existant dans l'échantillon à l'état de phosphates de fer et de phosphates d'aluminium solubles dans les solutions d'acides forts très étendus, de l'ordre de $n/1.000$.

Entre ces trois formes peuvent d'ailleurs s'établir des échanges à la faveur des différences de P_H souvent considérables existant entre des points parfois très rapprochés d'un même sol, ces différences tenant à des phénomènes de nitrification, au voisinage d'une racine à sécrétions acides, à l'ammonisation d'une matière azotée.

Pour terminer traduisons en poids les résultats exprimés jusqu'ici avec une unité conventionnelle.

A l'état de phosphates de chaux à peu près insolubles dans l'eau, solubles dans les acides faibles et l'eau chargée de CO_2 , 1,5 g. de terre renferme en cm^3 de solution $n/1000$: $0,76 \times \frac{125}{5} = 19 \text{ cm}^3$; en P_2O_5 , $19 \times 2,37 \times 10^{-5}$ g. Donc par kilogramme de terre fine : $19 \times 2,37 \times 10^{-5} \times \frac{10^3}{1,5} = 0,30$ g. de P_2O_5 .

Pour l'acide phosphorique soluble dans l'eau, on trouve en P_2O_5 et par kg. de terre un peu plus de :

$$0,85 \times \frac{125}{5} \times 2,37 \times 10^{-5} \times \frac{10^3}{1,5} = 0,84 \text{ g.}$$

Pour l'acide phosphorique des phosphates de fer et des phosphates d'aluminium insolubles dans les acides faibles, solubles dans les acides forts, toujours par kilo et en P_2O_5 , un peu moins de : $0,2 \times \frac{125}{5} \times 2,37 \times 10^{-5} \times \frac{10^3}{1,5} = 0,08$ g.

En tout, en P_2O_5 , par kilo de terre : $0,3 + 0,34 + 0,08 = 0,72$ g.

N° 30. — L'action des composés organomagnésiens mixtes sur la benzylidène-pulégone et la furfurylidène-pulégone; par MM. Nicolas MAXIM, J. ZUGRĂVESCU et N. TEODORESCU.

(18.7.1939.)

La benzylidène-pulégone et la furfurylidène-pulégone, possèdent deux doubles liaisons éthyléniques conjuguées à la double liaison du groupement cétonique.

Les composés organomagnésiens mixtes réagissent sur les deux cétones $\alpha.\beta$ -diéthyléniques, pour donner des cétones $\alpha.\beta$ -monoéthyléniques. La molécule de composé organomagnésien se fixe sur le système conjugué, formé par la double liaison du carbonyle et la double liaison éthylénique (4-8) appartenant au noyau pulégonique et non pas sur le système conjugué formé par la double liaison du carbonyle et la double liaison benzylidénique.

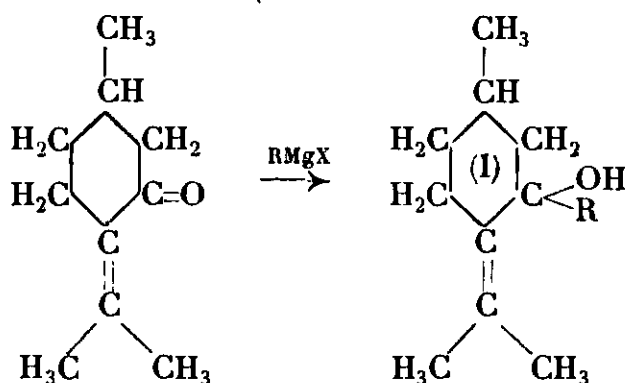
Les cétones obtenues ne possèdent plus la double liaison éthylénique (4-8), le radical du composé organomagnésien se fixant sur l'atome de carbone 8.

La constitution de ces produits cétoniques a été établie par oxydation au moyen de l'acide chromique et du permanganate de potassium.

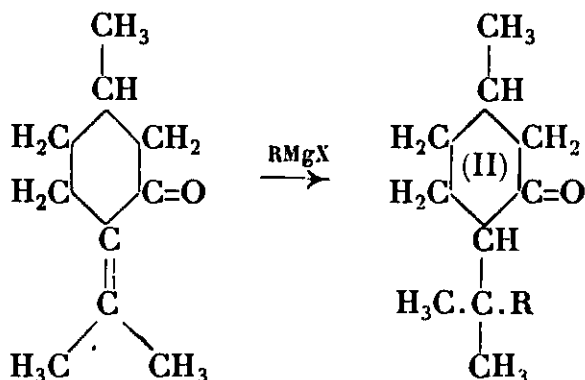
La formation d'un carbinol, par la fixation du composé organomagnésien sur le groupement carbonyle, n'a pas été observée.

I. PARTIE THÉORIQUE.

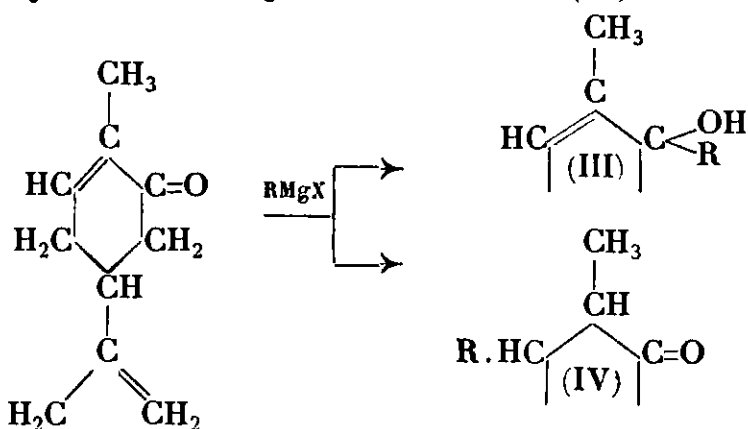
Grignard et Savard (1) ont étudié l'action des composés organomagnésiens mixtes sur la pulégone et ont observé seulement la formation d'alcools tertiaires (I) :



I. Dœuvre (2) a observé tout récemment, que la pulégone donne, très souvent, comme produit principal des cétones (II) par la fixation du composé organomagnésien sur les systèmes conjugués en 1-4 :



H. Rupe (3) et ses collaborateurs ont observé de même, que la carvone réagit avec les composés organomagnésiens mixtes pour donner toujours un mélange d'alcool tertiaire (III) et de cétone (IV) :



(1) V. GRIGNARD et SAVARD, *C. R.*, 1924, 179, 1573 ; *C. R.*, 1926, 182, 422 ; *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1927, 35, 101.

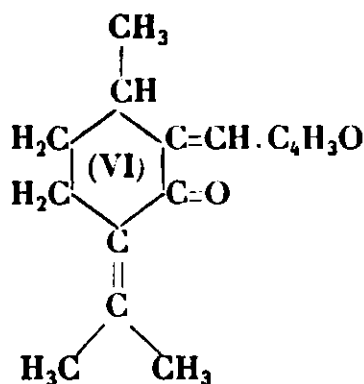
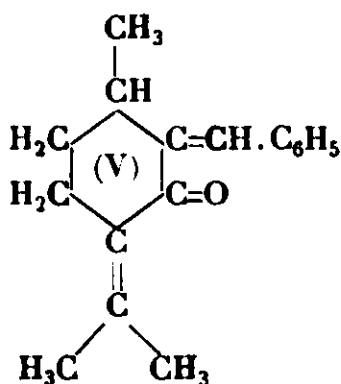
(2) I. DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1067.

(3) H. RUPE et LIRCHTENHAN, *B.*, 39, 1119. — H. RUPE et TOMI, *B.*, 47, 3064.

Semmler, Jonas et Oelsner (4) ont obtenu dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium exclusivement le produit cétonique (IV), en utilisant l'éther comme solvant. En remplaçant l'éther par du benzène, ils ont obtenu un mélange de cétone (IV) et d'alcool tertiaire (III).

On voit donc que dans le groupe des terpènes, la double liaison éthylénique, en conjugaison avec le groupement cétonique, peut avoir la même influence sur la réaction que dans le cas des cétones α . β -éthyléniques, en chaîne ouverte, la réaction pouvant conduire soit à un produit cétonique, soit à un mélange de cétone et de carbinol.

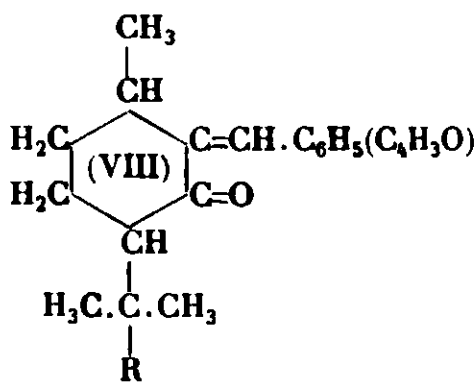
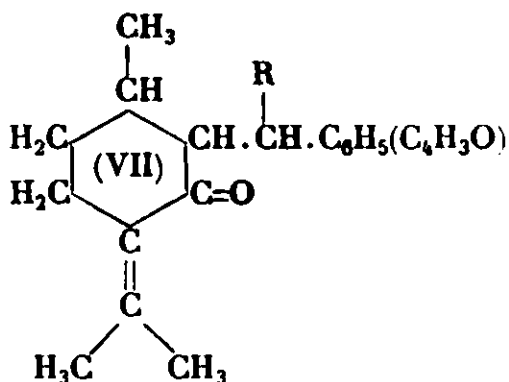
En étudiant l'action des composés organomagnésiens sur la benzylidène-pulégone (V) et sur la furfurylidène-pulégone (VI) nous avons cherché de voir l'influence des deux doubles liaisons éthyléniques conjuguées, sur la réactivité des cétones terpéniques.



La benzylidène-pulégone a été préparée par l'action du benzaldéhyde sur la pulégone, en présence de soude aqueuse. La furfurylidène-pulégone a été obtenue de la même façon, en faisant réagir le furfurol sur la pulégone.

Les composés organomagnésiens utilisés ont été ; les bromures d'éthyl-, de propyl- et de phényl-magnésium et les chlorures d'isobutyl- et de benzyl-magnésium.

Nous avons observé toujours, la fixation d'une seule molécule de composé organomagnésien, ce qui nous a conduit à un produit cétonique, correspondant soit à la formule (VII) soit à la formule (VIII).

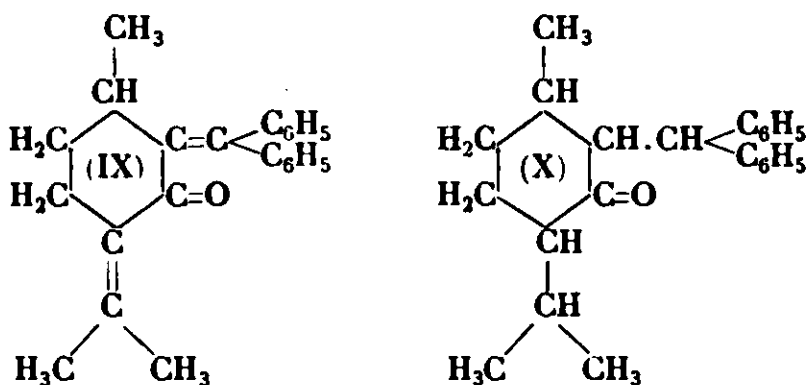


(4) SEMMLER, JONAS et OELSNER, B., 50, 1838.

Pour déterminer la constitution de ces composés, nous avons essayé de synthétiser le produit cétonique, obtenu en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur la benzylidène-pulégone ($R = C_6H_5$).

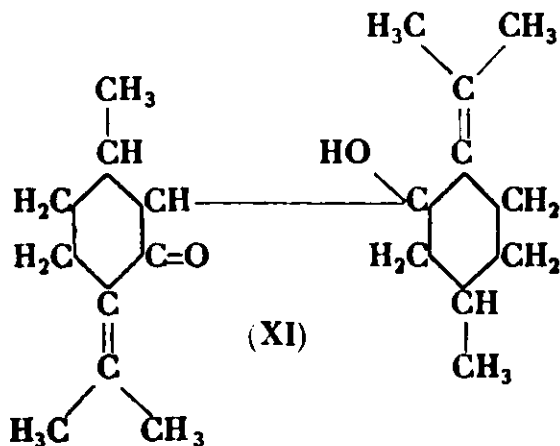
Pour obtenir le produit correspondant à la formule VII (Δ^4 -benzhydryl-2-*p*-mentène-one-3), nous avons utilisé la méthode de Haller et Bauer (5), appliquée par ces auteurs dans le cas du camphre.

En faisant réagir la benzophénone sur la pulégone, en présence d'amidure de sodium, nous avons espéré d'obtenir un produit de condensation qui devrait correspondre à la formule (IX). Par hydrogénation de ce produit et du produit cétonique résultée par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la benzylidène-pulégone (supposé avoir la formule VII), il fallait obtenir le même produit synthétique, α -benzhydryl-*p*-menthane-one-3 (X) :



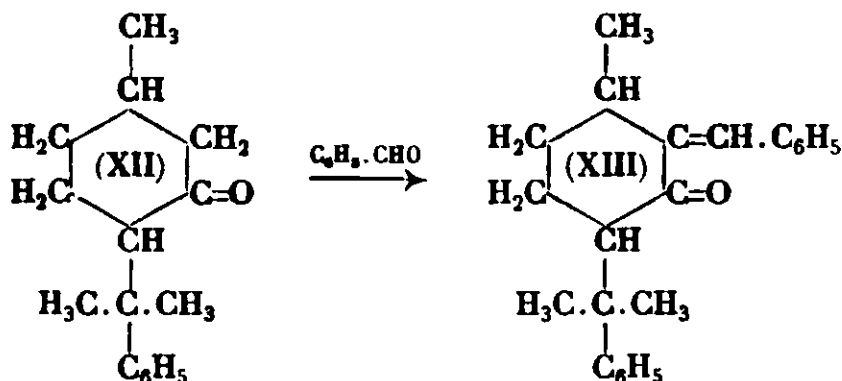
Malheureusement, par condensation de la benzophénone, avec la pulégone, nous avons obtenu un produit bouillant à $200^\circ/10$ mm. correspondant à la formule brute $C_{20}H_{32}O_2$ et non pas à la formule brute $C_{23}H_{34}O$ (IX). Etant donné que la formule brute de la pulégone est $C_{10}H_{16}O$, on doit supposer que la molécule de notre produit de condensation est formée par deux molécules de pulégone.

Probablement, sous l'influence de l'amidure de sodium, la pulégone s'énolyse et conduit à un cétole, correspondant à la formule (XI) :



Nous avons essayé aussi, de faire la synthèse du produit cétonique VIII (benzylidène-2-phényl-8-*p*-menthane-one-3).

Par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la pulégone, nous espérons obtenir la phényl-8-*p*-menthane-one-3 (XII), qui pourrait nous conduire, par condensation ultérieure avec la benzaldéhyde, à la benzylidène-2-phényl-8-*p*-menthane-one-3 (XIII).



En faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur la pulégone, nous avons obtenu la phényl-8-*p*-menthane-one-3, mais la condensation ultérieure avec le benzaldéhyde ne se produit pas, ni en présence d'hydroxyde de sodium, ni en présence d'alcoolate de sodium. Probablement la phényl-8-*p*-menthane-one-3 que nous avons préparée, ne peut être débarrassée, par aucun moyen, de traces de carbinol qui prend naissance comme produit secondaire, à côté du produit cétonique.

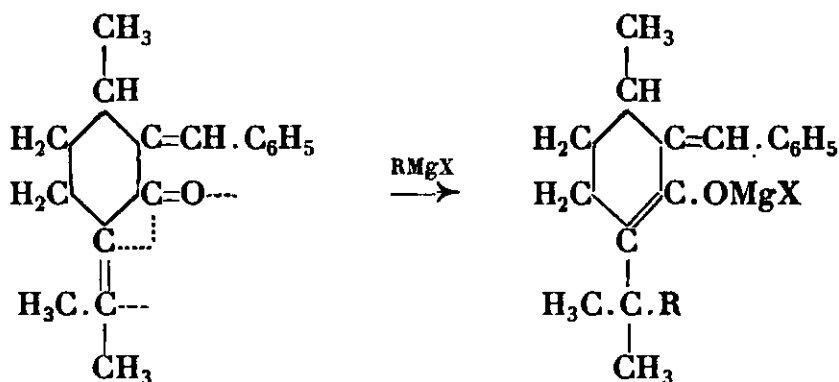
Les méthodes synthétiques utilisées nous ont donc donné des résultats négatifs. C'est pourquoi nous avons utilisé ensuite la voie analytique, pour déterminer la structure du produit cétonique obtenu par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la benzylidène-pulégone.

Par oxydation de ce produit avec de l'acide chromique en solution d'acide acétique, d'après la méthode indiquée par Boedtker (6) nous avons obtenu de l'acide benzoïque et non pas de la benzophénone. Ce résultat prouve que le produit cétonique obtenu par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la benzylidène-pulégone, correspond à la formule (VIII) et non pas à la formule (VII). Ce produit est donc la benzylidène-2-phényl-8-*p*-menthane-one-3.

Par oxydation énergique au permanganate de potassium nous n'avons obtenu aucune trace d'acétone, ce qui prouve que la double liaison éthylnique (4-8) du noyau pulégonique a disparue. Au contraire, la pulégone et la benzylidène-pulégone donnent de l'acétone par oxydation énergique au permanganate de potassium. L'acétone résultant dans ce cas, peut être facilement reconnue, au moyen du nitroprussiate de sodium en présence d'hydroxyde d'ammonium. Ces résultats prouvent aussi que le produit cétonique obtenu par nous par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la benzylidène-pulégone, est la benzylidène-2-phényl-8-*p*-menthane-one-3.

(6) BOEDTKER, C. R., 154, 437.

L'absence de la double liaison éthylénique (4-8), appartenant au noyau pulégonique, montre que la fixation de la molécule du composé organomagnésien ne se fait pas sur la double liaison du groupement carbonyle, pour donner un carbinol, mais sur le système conjugué, formé par la double liaison éthylénique et la double liaison du groupement cétonique.



Le système conjugué formé par la double liaison éthylénique (4-8) et la double liaison du groupement cétonique, est donc plus actif que le système conjugué formé par la double liaison du carbonyle et la double liaison benzylidénique.

Ce fait s'explique facilement, car la capacité affinitaire du radical phényle étant très grande, il peut absorber presque la totalité de la valence résiduelle de l'atome de carbone voisin appartenant à la double liaison benzylidénique, tandis que la capacité affinitaire du radical méthyle étant très faible, les deux radicaux méthyles laissent librement diriger dans l'espace, presque la totalité de la valence résiduelle de l'atome de carbone (8) appartenant à la double liaison pulégonique. Nous poursuivons des études analogues sur la benzylidène-carvone et sur la furfurylidène-carvone.

H. PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. La benzylidène-pulégone.

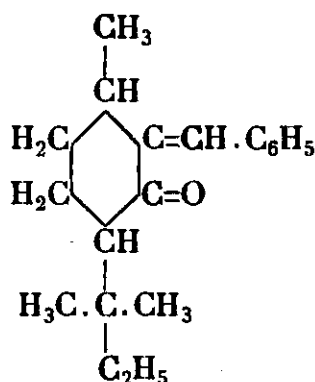
La benzylidène-pulégone a été obtenue par nous, en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur la pulégone, en présence d'hydroxyde de sodium, d'après la méthode utilisée par Thomas et Soltner (7) pour préparer l'anisylidène-pulégone. La benzylidène-pulégone a été aussi préparée par Wallach (8). C'est un corps huileux, $E_{b_{12}}$: 202-203°.

2. La furfurylidène-pulégone.

La furfurylidène-pulégone a été préparée par l'action du furfurol sur la pulégone en présence d'hydroxyde de sodium, par Thomas et Kurt Soltner (7). C'est un corps huileux, de couleur jaune, $E_{b_{12}}$: 186°.

(7) H. THOMAS et K. SOLTNER, *C. I.*, 1930, 2730.

(8) WALLACH, A., 305, 267.

3. *Benzylidène-2-éthyle-8-p-menthane-one-3.*

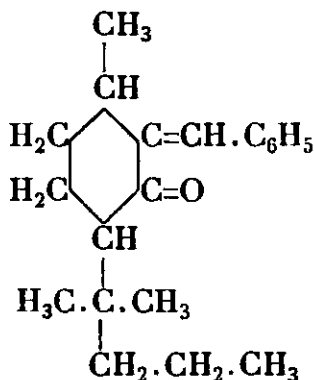
On prépare le bromure de phénylmagnésium, comme d'habitude, en utilisant 4,5 g. de magnésium, 22 g. de bromure d'éthyle et 100 g. d'éther anhydre. On ajoute ensuite goutte à goutte, 15 g. de benzylidène-pulégone dans 70 cm³ d'éther anhydre. La réaction continue lentement, à la température ordinaire. On chauffe ensuite au B.-M. pendant 10 heures, pour achever la réaction.

Après 12 heures de repos, on décompose le complexe magnésien par une solution d'acide sulfurique 6 0/0. La couche étherée a été lavée au bicarbonate de sodium aqueux, puis à l'eau et ensuite a été séchée sur du sulfate de sodium. L'éther a été chassé au B.-M. et le résidu a été distillé sous pression réduite.

La benzylidène-2-éthyl-8-*p*-menthane-one-3 bout à 188-190°/10 mm. C'est un corps liquide, huileux, faiblement coloré en jaune, on a obtenu 8 g.

Analyse. — Trouvé C 84,53 H 9,69 Calculé pour C₁₆H₂₆O C 84,45 H 9,63

Tous les essais pour préparer la semicarbazone ont échoué.

4. *Benzylidène-2-propyle-8-p-menthane-one-3.*

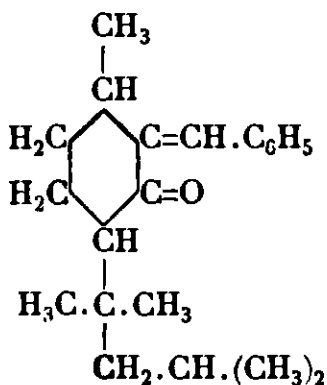
La réaction se fait de la même manière. A partir de 9 g. de magnésium, 49 g. de bromure de propyle et 30 g. de benzylidène-

pulégone, on a obtenu 12 g. de benzylidène-2-propyl-8-*p*-menthane-one-3, Eb₁₀: 198-200°. C'est un corps huileux de couleur jaune.

Analyse. — Trouvé C 84,19 H 9,56 Calculé pour C₃₀H₃₈O C 84,50 H 9,86

Nous n'avons pas réussi de préparer la semicarbazone.

5. *Benzylidène-2-isobutyl-8-p-menthane-one-3.*



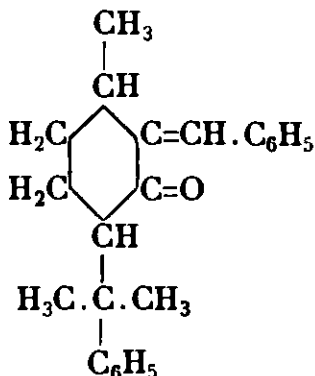
Le composé magnésien a été préparé par la méthode habituelle, en utilisant 6 g. de magnésium, 22 g. de chlorure d'isobutyle et 60 g. d'éther. On a ajouté ensuite 20 g. de benzylidène-pulégone dans 50 g. d'éther anhydre.

La benzylidène-2-isobutyl-8-*p*-menthane-one-3 obtenue, Eb₁₀: 182-184°. On a obtenu 7 g. C'est un corps liquide huileux faiblement coloré eu jaune.

Analyse. — Trouvé C 84,41 H 9,96 Calculé pour C₃₁H₃₀O C 84,57 H 10,06

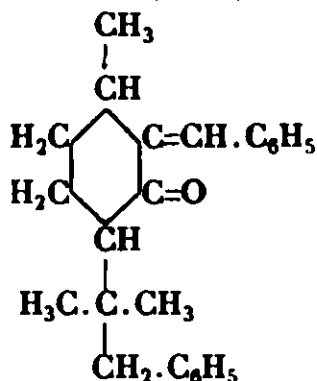
La semicarbazone de cette cétone n'a pas pu être préparée par aucun moyen.

6. *Benzylidène-2-phényl-8-p-menthane-one-3.*



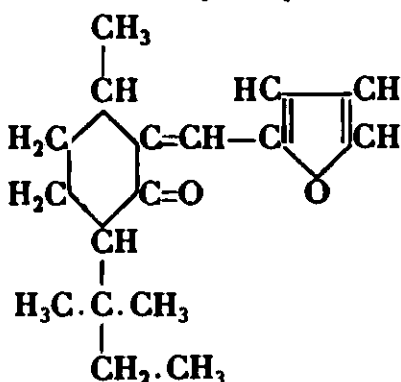
A partir de 6,7 g. de magnésium, 41 g. de bromure de phényle et 20 g. de benzylidène-pulégone, on a obtenu 12 g. de benzylidène-2-phényl-8-*p*-menthane-one-3, Eb₁₂: 238-240°. C'est un corps visqueux, de couleur jaune.

Analyse. — Trouvé C 86,71 H 8,29 Calculé pour C₃₃H₃₀O C 86,79 H 8,18

7. *Benzylidène-2-benzyl-8-p-menthane-one-3.*

Nous avons utilisé 6 g. de magnésium, 34 g. de chlorure de benzyle et 20 g. de benzylidène-pulégone. On a obtenu 14,5 g. de benzylidène-2-benzyle-8-p-menthane-one-3, Eb_{12} : 247-249°. C'est un corps visqueux de couleur jaune. La préparation de la semicarbazone n'a pas réussi.

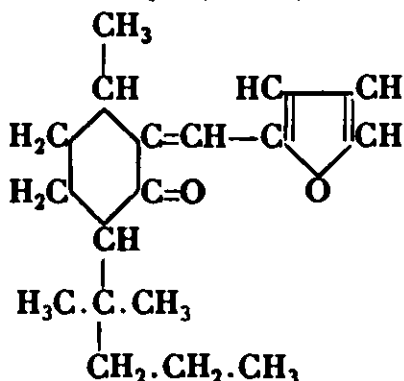
Analyse. — Trouvé C 86,74 H 8,47 Calculé pour $C_{24}H_{34}O$ C 88,75 H 8,43

8. *Furfurylidène-2-éthyl-8-p-menthane-one-3.*

On a utilisé 4,7 g. de magnésium, 23 g. de bromure d'éthyle et 15 g. de furfurylidène-pulégone. On a obtenu 6 g. de furfurylidène-2-éthyl-8-p-menthane-one-3. Eb_{20} : 184-186°. C'est un corps liquide, huileux, de couleur jaune, possédant une odeur agréable.

Analyse. — Trouvé C 78,24 H 9,36 Calculé pour $C_{21}H_{34}O_2$ C 78,47 H 9,23

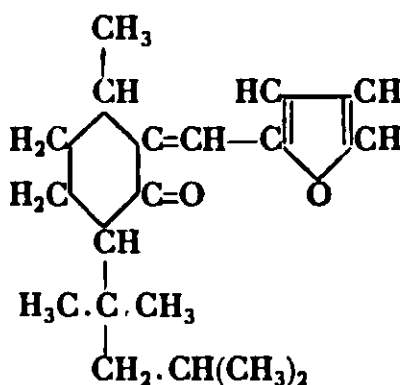
Cette cétone n'a pas donné la semicarbazone respective.

9. *Furfurylidène-2-propyl-8-p-menthane-one-3.*

A partir de 6,3 g. de magnésium, 34 g. de bromure de propyle et 20 g. de furfurylidène-pulégone, nous avons obtenu 5 g. de furfurylidène-2-propyl-8-*p*-menthane-one-3, Eb_{15} : 186-188°. C'est un corps liquide, huileux, de couleur jaune, qui ne réagit pas avec le chlorhydrate de semicarbazide.

Analyse. — Trouvé C 78,67 H 9,43 Calculé pour $C_{15}H_{20}O_2$ C 78,35 H 9,49

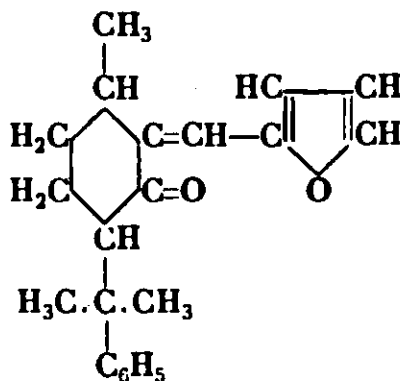
10. *Furfurylidène-2-isobutyl-8-p-menthane-one-3.*



En utilisant 4,6 g. de magnésium, 20 g. de chlorure d'isobutyle et 15 g. de furfurylidène-pulégone, on obtient 6 g. de furfurylidène-2-isobutyl-8-*p*-menthane-one-3, Eb_{20} : 198-200°. C'est un corps liquide huileux, de couleur jaune qui ne réagit pas avec le chlorhydrate de semicarbazide.

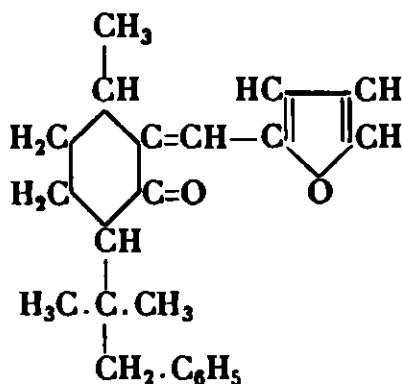
Analyse. — Trouvé C 78,81 H 9,60 Calculé pour $C_{19}H_{26}O_2$ C 79,17 H 9,72

11. *Furfurylidène-2-phényl-8-p-menthane-one-3.*



A partir de 6,5 g. de magnésium, 14 g. de bromure de phényle et 20 g. de furfurylidène-pulégone, nous avons obtenu 11 g. de furfurylidène-2-phényl-8-*p*-menthane-one-3, Eb_{20} : 234-236°. C'est un corps visqueux, de couleur jaune.

Analyse. — Trouvé C 81,67 H 8,06 Calculé pour $C_{21}H_{24}O_2$ C 81,82 H 7,79

12. *Furfurylidène-2-benzyl-8-p-menthane-one-3.*

On a utilisé 6,5 g. de magnésium, 36 g. de chlorure de benzyle et 20 g. de furfurylidène-pulégone. On a obtenu 12,5 g. de furfurylidène-2-benzyl-8-p-menthane-one-3, Eb_{20} : 242-244°. C'est un corps visqueux de couleur jaune, possédant une odeur agréable.

Analyse. — Trouvé C 82,20 H 8,02 Calculé pour $C_{21}H_{24}O_2$ C 82,00 H 8,07

13. *Condensation de la benzophénone avec la pulégone.*

Dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 10 g. de pulégone dissout dans 80 g. d'éther anhydre. On ajoute, par petites portions 2,5 g. d'amidure de sodium qui réagit progressivement. A la fin de la réaction, on ajoute 11,8 g. de benzophénone, en chauffant pendant quelques heures au B.-M. On laisse ensuite reposer le ballon quelque temps à la température ordinaire.

En décomposant le produit de la réaction par une solution d'acide sulfurique 6 0/0, on obtient une huile, qu'on épuise plusieurs fois à l'éther. On lave la solution étherée à l'eau, on la sèche sur sulfate de sodium, on filtre, on chasse l'éther et on distille le résidu sous pression réduite.

Par distillation on sépare presque la totalité de benzophénone et une faible quantité de pulégone. On obtient à la fin de la distillation un corps visqueux, Eb_{10} : 200° (4 g.).

L'analyse de ce corps nous a montré qu'il correspond à la même formule brute que la pulégone. D'après les points d'ébullition et les données analytiques nous supposons qu'il possède une formule brute, double, que celle attribuée à la pulégone,

Analyse. — Trouvé C 79,34 H 10,37 Calculé pour $C_{20}H_{22}O_2$ C 78,00 H 10,15

Tandis que la pulégone bout à 93-94°/9 mm., le produit de condensation bout à 200°/10 mm.

14. *Oxydation de la benzylidène-2-phényl-8-p-menthane-one-3 au moyen de l'acide chromique.*

Nous avons utilisé la méthode de Boedtker (9), pour oxyder le

(9) BOEDTKER, *loc. cit.*

produit cétonique obtenu par l'action du bromure de phényl magnésium sur la benzylidène-pulégone.

7 g. de benzylidène-2-phényl-8-*p*-menthane-one-3, ont été oxydés au moyen d'une solution acétique contenant 30 g. d'acide chromique. A la fin de l'oxydation, on verse le contenu du ballon dans l'eau et on épuise à l'éther. Dans la solution étherée, nous avons trouvé de l'acide benzoïque (F. 121°).

15. *Oxydation au moyen du permanganate de potassium.*

a) *Oxydation de la benzylidène-pulégone.* — 5 g. de benzylidène-pulégone ont été ajoutés à une solution de permanganate de potassium (21 g.) dans l'eau (900 cm³). Le flacon a été agité mécaniquement pendant 5 heures. On a ajouté ensuite 96 cm³ d'acide sulfurique 15 0/0. Par filtration on obtient une solution claire, incolore où on peut chercher l'acétone.

Dans un tube à essai on introduit 10 cm³ de solution aqueuse. On neutralise à l'ammoniac et on fait la solution faiblement acide, au moyen de l'acide acétique. On ajoute 20 gouttes de solution aqueuse concentrée de nitroprussiate de sodium. Enfin on ajoute au moyen d'une pipette 5-7 cm³ d'ammoniac concentré en ayant soin que les deux solutions ne se mélangent pas. A la surface des deux liquides, apparaît aussitôt un anneau de couleur violette qui prouve la présence de l'acétone et donc de la double liaison éthylénique 4-8.

L'oxydation de la pulégone conduit au même résultat. La pulégone donne par oxydation de l'acétone.

b) *Oxydation de benzylidène-2-phényl-8-*p*-methane-one-3.* — 5 g. de la benzylidène-2-phényl-8-*p*-menthane-one-3 ont été oxydés au moyen du permanganate de potassium dans les mêmes conditions. Le résultat a été négatif, l'anneau violet n'apparaît plus, ce qui prouve que l'acétone n'existe pas dans les produits d'oxydation. La double liaison éthylénique 4-8 n'existe pas dans ce cas.

(Université de Bucarest, Faculté des Sciences, Roumanie.)

N° 31. — Recherches sur les hydroxyéthanoates de plomb ; par MM. René DUBRISAY et Albert SAINT-MAXEN.

(18.7.1939.)

Divers travaux ont permis d'établir le caractère complexe des solutions d'éthanoate de plomb, le fait se trouve confirmé par l'existence d'éthanoates basiques. En vue d'obtenir ces composés basiques, nous avons procédé à l'ammonolyse de l'éthanoate neutre.

Les liqueurs obtenues ont été étudiées par détermination de leur alcalinité ionique, et par observation photographique de l'absorption

soc. chim. 5^e sér. t. 7, 1940. — Mémoires. 26

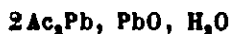
des radiations ultra-violettes. Les solides obtenus étaient étudiés par l'analyse (méthode de la benzidine de Han et Chu) et leur individualité chimique confirmée par observations des spectrogrammes de diffraction pour les rayons de Röntgen. Deux hydroxyéthanoates ont été ainsi retrouvés, de formules : $\text{HO}[\text{Pb}_2\text{Ac}_2]$ et $\text{Ac}_2[\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2]$. Nous avons précisé les conditions de leur formation et montré leur identité avec certains composés antérieurement décrits. Nous n'avons, en revanche, jamais rencontré le corps de formule AcPbOH .

Au cours de recherches relatives à l'oxydation de l'hydroquinone (1) l'un d'entre nous avait étudié l'influence des hydroxyéthanoates sur la marche de cette réaction. Un certain nombre de ces composés préparés par thermohydrolyse manifestent une action catalytique considérable : c'est ainsi que leur addition multiplie parfois par 10.000 la vitesse d'oxydation de l'hydroquinone en solution aqueuse.

Cependant, quelques anomalies ont pu être observées dans le cas des hydroxyéthanoates de plomb, et nous avons été conduits à invoquer la formation de composés intermédiaires entre l'hydroxyde de plomb et l'éthanoate neutre. Cette hypothèse est d'ailleurs naturelle, attendu que des travaux antérieurs ont déjà montré l'existence de semblables composés.

L'éthanoate neutre, lui-même, en solution, paraît se comporter comme un mélange de complexes. Tout d'abord, sa solubilité est beaucoup plus grande que ne pourraient le faire supposer les caractères de l'ion Pb et de l'ion acétique. En outre, les mesures électroconductimétriques effectuées par Blomberg (2) montrent qu'à concentration normale la teneur en ions Pb est seulement de quelques millièmes : et la détermination du point de congélation donne un coefficient cryométrique de 1,05 alors que la dissociation complète conduirait à un chiffre voisin de 3.

En raison de la multiplicité des modes de dissociation ionique possibles, le travail de Blomberg ne donne aucun renseignement sur la constitution des composés dissous. En revanche, les recherches de Weinland et de ses collaborateurs, sur les complexes plomboéthanoliques (3) ; l'étude par Jackson (4) du système éthanoate de plomb-eau-hydroxyde de plomb, les travaux de Payen (5), de Loewe (6), de Rochleder (7), de Plöchl (8), de Gibson et Matthews (9) nous conduisent à admettre l'existence des corps suivants :



Ac représentant le radical éthanolique CH_3CO_2 .

Nous nous sommes proposés d'atteindre les éthanoates basiques en faisant agir, sur les solutions d'éthanoate neutre, des bases alcalines. Nous avons retenu spécialement l'action de la soude et l'action de l'ammoniaque.

*Action de la soude caustique sur les solutions
d'éthanoate neutre.*

Dans l'étude de l'action de la soude sur les solutions d'éthanoate neutre de plomb, nous nous sommes tout aussitôt heurtés à une difficulté expérimentale tenant à l'action de l'anhydride carbonique de l'air. Cette action est assez rapide et profonde pour que l'on ne puisse, sans précautions spéciales, chercher à déterminer la nature chimique du précipité. Ce dernier se transforme très rapidement en un hydrocarbonate, présentant la composition de l'hydrocérusite donnée par Bourgeois (10): $2\text{CO}_3\text{Pb} \cdot (\text{HO})_2\text{Pb}$ (teneur en plomb trouvée 80,4 0/0, calculée 80,1 0/0).

Nous avons donc été conduits à prendre des précautions minutieuses pour éviter l'action du gaz carbonique de l'air: usage exclusif d'eau distillée bouillie pour la confection des solutions, emploi de flacons reliés à l'atmosphère par l'intermédiaire de tubes à potasse, etc... La précipitation et la séparation de la phase solide obtenue doit également se faire à l'abri de toute atmosphère carbonique. Nous y sommes parvenus au moyen d'un dispositif dont la partie essentielle consiste en une ampoule à décantation munie d'un robinet à large voie adaptée à un entonnoir en verre fritté lui-même assujéti à une fiole à vide. Les transvasements des réactifs et leur mélange dans l'ampoule à décantation se font en atmosphère exempte de gaz carbonique. Après séparation de la liqueur mère, le lavage du précipité s'opère dans les mêmes conditions.

L'addition de soude provoque dès les premières affusions une variation brutale de l'exposant d'hydrogène. On peut obvier par addition de 1 molécule-gramme d'éthanoate neutre de sodium par litre de solution. Les résultats obtenus sont reproduits dans le tableau suivant: ces résultats se rapportent à une solution à 0,25 mol. d'éthanoate de plomb par litre à la température de 18° C.

TABLEAU I.

Soude caustique introduite en mol. gr./litre	Proportion de Pb total passée dans le précipité	Teneur en plomb du précipité	Exposant d'hydrogène de la liqueur mère
0,05	4,3	71,7	8,50
0,075	8,1	74,1	8,62
0,10	9,95	76,75	8,81
0,125	12,6	79,24	8,93
0,150	15,3	81,83	9,05
0,175	18,1	84,65	9,20
0,200	24,9	87,64	9,60
0,225	34,7	88,37	10,05
0,250	51,2	88,82	10,65
0,275	68,0	88,72	11,15
0,300	75,8	88,88	11,5
0,350	89,5	88,63	11,8
0,400	97,2	89,45	12,0
0,425	98,7	88,20	12,1
0,450	99,4	88,41	12,15
0,550	99,1	88,33	12,2

La teneur en plomb du précipité subit d'abord des variations notables, ainsi qu'il ressort des chiffres indiqués dans la troisième colonne du tableau, puis reste ensuite pratiquement constante. Il

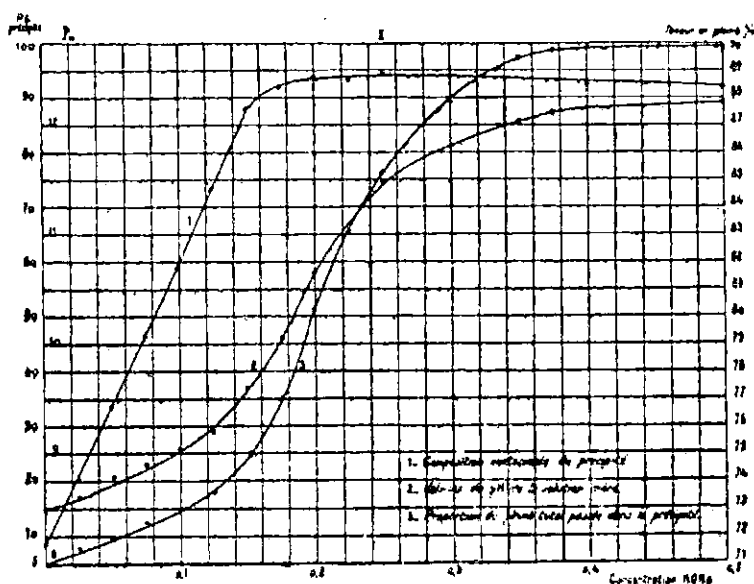


Fig. 1.

convient cependant de remarquer que la recherche qualitative de l'acide acétique dans ce précipité a toujours conduit à des résultats négatifs. On a pu y reconnaître une très petite quantité d'acide carbonique. Lorsque la quantité obtenue est devenue notable on peut recueillir ce précipité et le conserver dans un dessiccateur : on obtient alors un produit homogène, d'aspect microcristallin qui est biréfringent en lumière polarisée. Sa composition correspond alors à l'hydroxyde connu $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (90,2 0/0 de plomb au lieu de 90,4 0/0 calculé à partir de la formule).

Une seconde série d'opération a été effectuée, mais cette fois sans tamponner le liquide : c'est-à-dire que l'on mettait en présence de l'acétate neutre, de l'eau et des quantités progressivement croissantes d'alcali. Les résultats sont consignés dans le tableau II et représentés sur le graphique II en portant en abscisses les teneurs de la liqueur en soude, et en ordonnées les concentrations en plomb de la solution (température 25°).

TABLEAU II.

HONa 0/0	Pb 0/0	HONa 0/0	Pb 0/0
0	20,2	2,22	13,6
0,6	20,9	2,61	4,62
0,91	24,1	3,00	1,43
1,26	26,9	3,85	0,65
1,82	33,8		
1,86	33,0		
1,90	30,1		
2,00	23,6		

Ces résultats présentent une particularité, c'est l'accroissement de la concentration en plomb de la phase liquide en équilibre avec

la phase solide jusqu'à une teneur en soude de 1,83. Ceci ne peut être expliqué que par la formation initiale à l'état dissous d'une combinaison plus soluble que l'éthanoate neutre, qui, à l'origine,

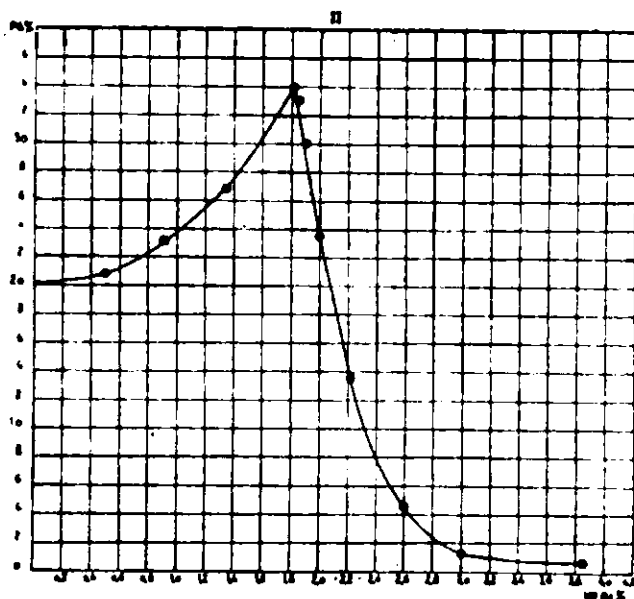


Fig. 2.

constitue la phase solide en équilibre avec la solution. Mais il a été impossible par ce procédé d'isoler une combinaison semblable, puisque pour des teneurs supérieures à 1,83 0/0 la phase solide, comme il est indiqué sur le graphique est constituée par de l'hydroxyde de plomb (teneur en plomb trouvée dans cette phase, 89,52 0/0 au lieu calc. : 90,4 0/0).

Action de l'ammoniaque sur les solutions d'éthanoate de plomb.

L'étude du système eau-éthanoate de plomb ammoniacal conduit à un diagramme tout à fait analogue à celui obtenu pour le système eau-éthanoate de plomb-soude (fig. III). Ici encore on a une branche ascendante et une branche descendante. Mais si la première correspond pour la phase solide en équilibre à de l'éthanoate neutre de plomb, la seconde correspond à un éthanoate basique de formule $\text{Ac}_2\text{Pb} \cdot 2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ici les variations de l'exposant d'hydrogène du milieu sont plus lentes, on note un changement d'allure pour une abscisse voisine de celle qui correspond au changement de phase solide. Et, si l'on détermine dans l'ultra-violet le spectre d'absorption des liquides, on constate encore une transformation dans la même région. Nous opérons sur une solution contenant 0,1 atome-gramme de plomb par litre et des proportions d'ammoniaque croissant de 0 à 0,8 mol.-gramme par litre, sous une épaisseur de 0,5 cm³. La source était constituée par un tube à hydrogène de Chalonge donnant un spectre continu dans l'ultra-violet. Avec l'éthanoate neutre ou avec les solutions pas trop riches en ammoniaque, le spectre est tou-

jours le même ; on ne trouve, sous l'épaisseur considérée, aucune bande caractéristique et l'absorption est complète pour les longueurs d'onde inférieures à 2760 Å. Mais dès que la teneur en

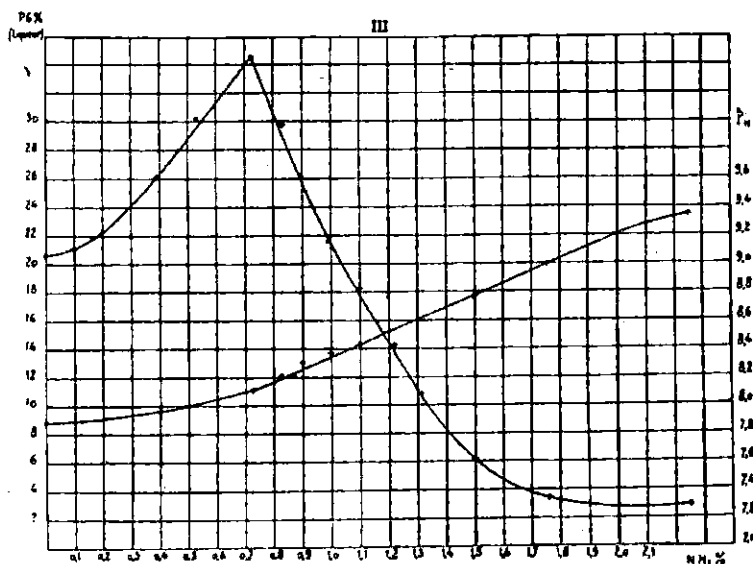


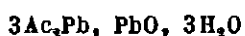
Fig. 3.

ammoniacque dépasse 0,5 atome-gramme, l'absorption s'étend de plus en plus vers le visible. Pour une teneur de 0,8, elle est complète jusqu'à 2950 Å.

Tous ces résultats concordent encore avec l'existence, pour les faibles teneurs en ammoniacque, d'un hydroxyéthanoate soluble. Aux environs du maximum de solubilité les solutions sont denses et visqueuses, et ne laissent rien cristalliser par refroidissement. Mais par évaporation d'une solution ammoniacale à 34,6 0/0 de plomb ou d'une solution sodique à 33,9 nous avons obtenu des tablettes hexagonales identiques à celles qu'avaient décrites Payen, puis Jackson. On peut en effet obtenir ce composé soit par action de l'éthanoate neutre sur l'hydroxyéthanoate de Payen soit en faisant réagir l'hydroxyde de plomb sur l'éthanoate neutre en proportions convenables (dans le rapport de 4 à 10).

Les déterminations stoechiométriques concernant l'hydroxyéthanoate soluble sont rendues difficiles en raison de l'impossibilité de le séparer complètement de sa liqueur mère.

Nous avons eu recours à la méthode des restes de Schreinmakers (II) pour la détermination de sa formule (voir graphique IV). Quel que soit le mode de préparation, méthode de Jacksonn (courbes 1 et 2), méthode d'ammonolyse (courbe 3), action de l'éthanoate neutre sur l'hydroxyéthanoate peu soluble (courbe 4), les résultats conduisent à la formule :



Pb { calculé 66,13
trouvé 65,94

Ac { calculé 28,27
trouvé 28,45

L'identité des divers produits a d'ailleurs été établie par la détermination des spectrogrammes de diffraction par les rayons de Roentgen selon la méthode des poudres cristallines. Ces spectro-

grammes que, sur notre demande, ont bien voulu déterminer M. Mathieu et ses collaborateurs ont en effet montré l'identité de structure de l'hydroxyéthanoate obtenu par évaporation d'une

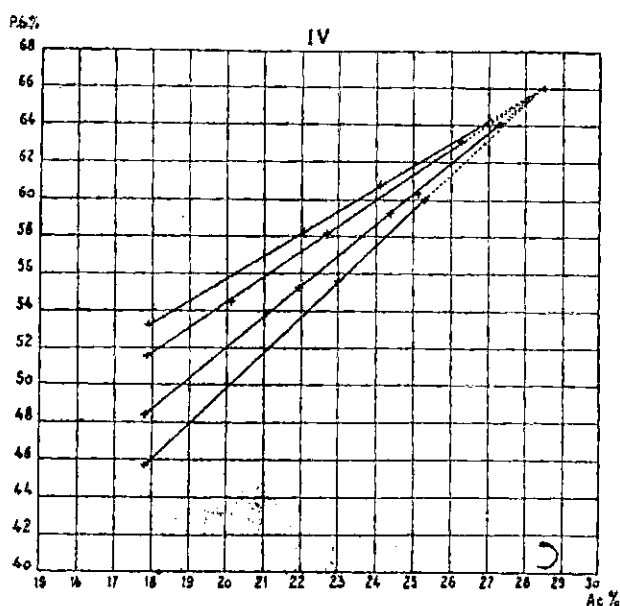
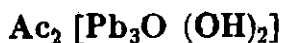


Fig. 4.

solution d'acétate neutre additionnée d'ammoniaque, avec le spectrogramme de l'hydroxyéthanoate de Plöchl : comme l'hydratation de ces composés n'était pas la même, il faut en conclure que l'eau existant dans l'éthanoate obtenu par évaporation est en réalité de l'eau zéolithique. Nous avons en outre comparé les spectrogrammes précédents avec ceux de l'éthanoate neutre, de l'éthanoate tribasique, de l'hydroxyde de plomb et de l'hydrocérusite. Tous ces spectrogrammes sont différents, il y a lieu de conclure à l'individualité chimique des corps considérés.

Nous aboutissons donc à la conclusion que, tout au moins dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, deux éthanoates basiques seulement prennent naissance, l'un soluble, l'autre peu soluble. Le premier, identifié aux corps obtenus par d'autres voies par Payen (5), puis par Jackson (4), peut être regardé comme hydrate de l'hydroxyde de diplombotriéthanoyle de Plöchl de formule $(Pb_2Ac_3)(OH)$. Weinland (3) avait préparé le perchlorate de ce corps, et, plus récemment (12) notre collaborateur Grillot en a obtenu le chlorure.

L'hydroxyéthanoate insoluble a un spectrogramme différent de celui de l'éthanoate soluble, et on n'y trouve les raies ni de l'éthanoate neutre ni de l'hydroxyde, de sorte qu'ici encore l'individualité chimique paraît établie. Nous n'y avons pas observé non plus les raies de l'hydrocérusite, produit d'altération fréquent de ces composés. Nous pensons que l'on peut avec Weinland et Paul le regarder comme l'éthanoate de diplombooxodihydroxyle de formule :



dont Weinland et Paul ont isolé le bromate. L'hydroxyde obtenu par action de la soude sur les solutions d'éthanoate serait l'oxyde de ce corps, de formule $O[Pb_3O(OH)_2]$.

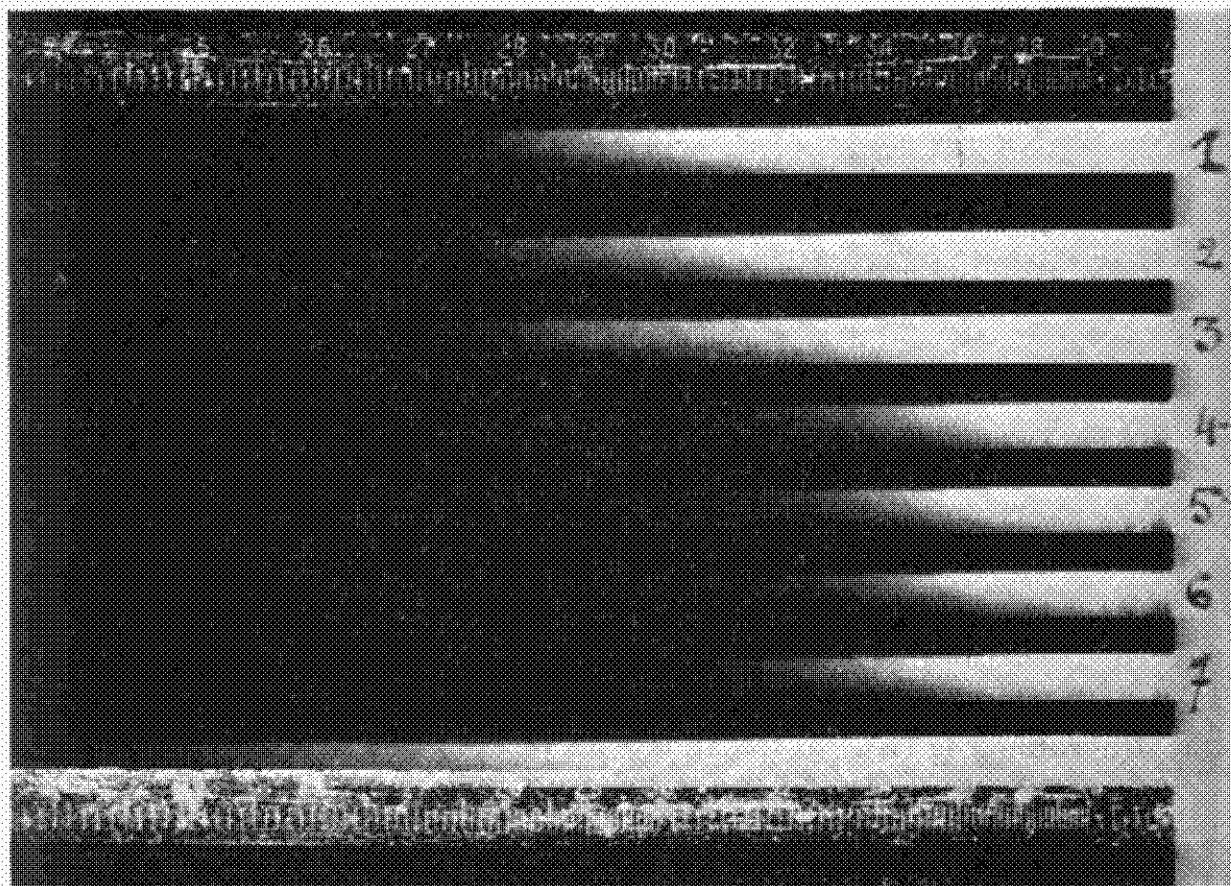


Fig. 5.

Spectrogrammes d'absorption

1. Ethanoate neutre de plomb.
2. Ethanoate neutre + 0,2 Mol. Soude caustique.
3. Ethanoate neutre + 0,5 Mol. Soude caustique.
4. Ethanoate neutre + 0,6 Mol. Soude caustique.
5. Ethanoate neutre + 0,7 Mol. Soude caustique.
6. Ethanoate neutre + 0,8 Mol. Soude caustique.
7. Ethanoate neutre + 1 Mol. Soude caustique.

La discontinuité d'aspect se manifeste après introduction de 0,5 Mol. de Soude caustique par Mol. d'éthanoate neutre de plomb.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ALBERT SAINT-MAXEN, *J. Chim. Phys.*, 1935, 32, 410.
- (2) BLOMBERG, *Z. Electrochem.*, 1915, 21, 438.
- (3) WEINLAND et STROH, *Ber.*, 1922, 1, 55. — WEINLAND et PAUL, *Z. An. Chem.*, 1923, 129, 243.
- (4) JACKSON, *J. Frank. Inst.*, 1914, 178, 492.

- (5) PAYEN, *Lieb. Ann.*, 1857, 25, 25; *Ann. Chim. et Phys.* (2), 1837, 66, 46; et *Ann. Chim. et Phys.* (4), 1866, 8, 303.
(6) LOEVE, *J. prakt. Chem.* (1), 1858, 98, 283.
(7) ROCHLEDER, *Jahr. über die Vorts. der Chem.*, 1858, p. 283.
(8) PLOCHL, *Ber.*, 1880, 13, 1647.
(9) GIBSON et MATHEWS, *J. Chem. Soc. London*, 1928, p. 296.
(10) BOURGEOIS, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1887, 47, 81.
(11) SCHRENMACKERS, *Z. Phys. Chem.*, 1893, 11, 81.
(12) GRILLOT, *C. R. Acad. Sc.*, 1934, 199, 1049.

(Laboratoire de Chimie générale,
Conservatoire National des Arts et Métiers.)

N° 32. — Hydrogénation catalytique avec enregistrement de température et pression. I. Application à quelques chaînes aliphatiques; par le Chanoine L. PALFRAY.

(21.7.1939.)

On étudie ici quelques cas particulièrement simples d'hydrogénation de chaînes aliphatiques : un carbure éthénique, l'hexadécène, une chaîne propénylique fixée sur un noyau benzénique, celle de l'isoeugénol, puis un alcool monoéthénique, le citronnellol et un diénique, le linalol.

On passe ensuite à l'hydrogénation du groupe carbonyle, d'abord dans un aldéhyde-alcool : l'aldol, ensuite dans un aldéhyde plus lourd mais simple : l'œnanthol, puis dans un aldéhyde α -éthénique et α -substitué : l'œnanthylidène-œnanthol, enfin dans un aldéhyde diénique : le citral.

L'hydrogénation de la liaison éthénique est facile. Mais on constate que la présence, au voisinage, d'un carbonyle ou d'un substituant, exerce une influence marquée sur le seuil et sur la vitesse d'hydrogénation. Dans ce cas, une des deux liaisons éthéniques peut être plus influencée que l'autre, d'où résulte une possibilité d'hydrogénation sélective.

Nous avons décrit ailleurs (1) l'appareillage que nous avons réalisé pour l'hydrogénation catalytique avec le nickel seul, sous des pressions allant jusqu'à 300 kg. et des températures allant jusqu'à 300°.

Nous devons ajouter ici que la température nécessaire dépend essentiellement du genre de liaisons à saturer, depuis la température ordinaire pour certains cas, jusqu'à 250° à 300° pour les esters. Une augmentation de la température augmente la vitesse et dans des proportions parfois considérables. Mais s'il y a des liaisons différentes à saturer, on doit régler la température assez rigoureusement si l'on veut réaliser des hydrogénations sélectives et éviter, ce qui n'est pas toujours possible, un chevauchement de l'une sur l'autre.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 508; *Ibid.*, p. 682. — *Science et Industrie*, 1939, 264 bis, 53.

En ce qui concerne la pression, qui, par l'augmentation de concentration de l'hydrogène, favorise grandement l'hydrogénation, l'expérience nous amène à une conclusion, restreinte sans doute au domaine qui nous occupe, mais très importante au point de vue de l'application industrielle: en dehors de la fonction carboxyle et de ses dérivés (sels, esters), les hautes pressions préconisées par Ipatieff par exemple, ou par de nombreux brevets, ne sont nullement indispensables. On le verra spécialement dans le cas de la coumarine, où un diagramme a été établi expressément à cette intention. Il en résulte que, si l'on consent à perdre un peu sur la vitesse de l'opération, on peut, en revanche, se contenter d'une pression inférieure à 30 kg., ce qui se traduira par une économie sensible dans la construction d'un appareil de dimensions importantes, et évitera, dans la plupart des cas, l'installation d'un compresseur et d'un réservoir à haute pression.

Nous pensons que l'intérêt ne sera pas moindre pour beaucoup de laboratoires, qui, tenant compte des réserves formulées, pourront utiliser un appareillage simplifié et préparer aisément des séries importantes de matières premières constamment nécessaires pour de multiples synthèses.

C'est grâce à l'enregistreur continu et simultané de la température et de la pression, sur un même diagramme, que nous avons pu formuler cette importante conclusion en toute connaissance de cause.

Dans ce qui suit, nous allons rassembler les résultats obtenus dans l'hydrogénation la plus simple, celle de la liaison $>C=C<$, non aromatique; puis celle de la liaison $>C=O$ du groupe carbonyle.

I. Liaison $C=C$.

a) Hexadécène $CH_3.(CH_2)_{13}CH=CH_2$.

L'hydrogénation n'a pas été étudiée par paliers. Mais, à 60°, elle est assez rapide pour pouvoir être poursuivie à cette température. En 30 minutes, une charge de 990 g. est hydrogénée.

Le produit ne décolore plus le brome chloroformique. C'est de l'hexadécane pur, dont les constantes concordent parfaitement avec celles de la littérature.

Après refractionnement, en effet, nous trouvons :

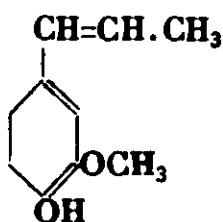
$$\begin{array}{l} \text{P. 19°} \quad E_{b_{15,5}} : 153-154° \quad d_{40}^{20} = 0,7745 \quad n_D^{15} = 1,4261 \quad n_D^{21,5} = 1,4350 \\ \quad \quad \quad E_D = 75,82 \text{ (calc. 76,12)} \quad \text{Viscosité : } \eta_{20}^{20} = 0,0239268 \text{ (poises)} \end{array}$$

Or un travail très soigné de J. P. Wibaut et collab. (*Rec. Trav. Chim.*, 1939, 58, 375) vient, tout récemment, d'apporter à nos résultats une confirmation des plus précises. Ces auteurs trouvent, en effet, pour l'hexadécane, les constantes :

$$\text{P. 17-9} \quad d_{40}^{20} = 0,77387 \quad n_D^{20} = 1,43470 \quad n_D^{25} = 1,43266 \quad n_D^{30} = 1,43047$$

La coïncidence est remarquable et même notre point de fusion est plus élevé.

(Ces détails font partie d'un travail en cours, de M. G. Arditti, qui a effectué toutes les mesures.)

b) *Isoeugénol*.

L'abaissement de pression, signe de l'hydrogénation, est nul à 20°, même après 2 h. d'agitation. Mais à 25° elle commence et devient très rapide entre 35° et 55°. Le produit présente les constantes :

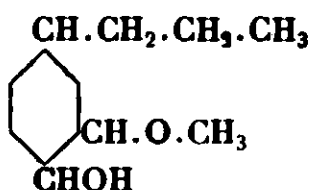
$E_{b,12}$: 121° $d_{40}^{25} = 1,0388$ $n_D^{25} = 1,5200$ (dihydroeugénol : $E_{b,12}$: 244-245° $d_{40}^{25} = 1,049$

L'hydrogénation du noyau serait mieux à sa place logique dans le groupe aromatique. Nous la relaterons cependant ici, pour mieux mettre en contraste, sur le même corps, les aptitudes respectives de la chaîne et du noyau.

Si donc on élève la température, il n'y a pas de manifestation sensible entre 55° et 145°. Mais alors, une nouvelle phase d'absorption se manifeste, qui devient très active à 160°. La chute de pression correspond à 3 mol. d'hydrogène. On recueille un liquide épais, insoluble dans la soude et présentant les constantes :

$E_{b,12}$: 108° $d_{40}^{25} = 0,9222$ $n_D^{25} = 1,4674$

Nous pensons que c'est l'octahydroeugénol :



mais l'étude en sera continuée (1).

Ici, comme dans tous les cas où nous n'indiquerons pas le rendement, il suffira de dire qu'il est toujours très élevé et pratiquement quantitatif.

II. *Alcools non saturés*.

a) *Citronnellol* $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. — L'hydrogénation se manifeste déjà à 35°. A mesure qu'on élève la température jusqu'à 120°, elle devient extrêmement rapide. Pour une charge de 740 g., on observe une chute de 70 kg. en 8 min., au point que la chaleur d'hydrogénation entraîne une ascension supplémentaire de température de 20°. Le produit ne décolore plus le brome chloroformique. C'est d'emblée le diméthyl-2.7 octanol très pur, à odeur rosée; $E_{b,12}$: 106°, $d_{40}^{25} = 0,8303$, $n_D^{20} = 1,4367$.

Une expérience d'essai, où l'on a chauffé d'emblée jusqu'à 270°, a complètement déshydraté l'alcool formé et fourni un carbure. Nous reviendrons sur ce point.

(1) L. PALFRAY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1423.

b) *Linalol* $C_{10}H_{18}O$. — A partir de cet alcool tertiaire à deux doubles liaisons, un premier degré d'hydrogénation s'effectue à 25° et donne un dihydrolinalol; à $70-80^{\circ}$ l'hydrogénation est complète. La première phase s'accomplit en 8 min. (charge 500 g.), la deuxième n'est terminée qu'au bout de plusieurs heures. Il y a un certain chevauchement de la deuxième sur la première.

Dihydrolinalol : Eb. ₄₄ : $66-67^{\circ}$	$d_4^{25} = 0,8520$	$n_D^{19} = 1,4514$
Tétrahydrolinalol : Eb. ₄₈ : 87°	$d_4^{19} = 0,8330$	$n_D^{20} = 1,4350$

III. Liaisons $C=O$

a) *Aldol (Butanol-3-al)* $CH_3.CHOH.CH_2.CHO$. — Sur une charge de 1030 g., on voit l'hydrogénation commencer vers 40° , mais elle ne devient vraiment active que vers 60° . Mais alors elle est tellement rapide que la température s'élève jusqu'à 140° avant qu'on ait pu la stabiliser à 120° . En 20 min, la pression tombe de 155 kg. à 10. En ouvrant la vanne d'admission, on fait remonter la pression à 120 kg. et l'hydrogénation se termine en 2 h. environ. On prépare ainsi facilement le butanediol-1.3, Eb. : $205-206^{\circ}$.

On peut ainsi réaliser l'enchaînement : acétylène $\rightarrow$ aldéhyde acétique $\rightarrow$ aldol $\rightarrow$ butanediol-1.3 $\rightarrow$ dibromo-1.3-butane. On cyclise enfin ce dernier très facilement par le zinc et l'alcool à 80 0/0, ce qui constitue une synthèse totale, avantageuse, élégante et facile du méthylcyclopropane.

b) *Oenanthol (Heptanal)* $CH_3.(CH_2)_5.CHO$. — Ce corps, facilement abordable, nous fournissait un cas type d'hydrogénation d'aldéhyde linéaire, capable de nous aider à interpréter le cas de son produit de crotonisation, l'oenantylidène-oenanthol, étudié ci-après.

L'opération a porté sur 228 g. (2 mol.) avec 4 g. de nickel. Elle est très facile. Nous avons fait monter la température par échelons, pour être en mesure de noter le seuil inférieur d'hydrogénation et la vitesse relative aux divers niveaux.

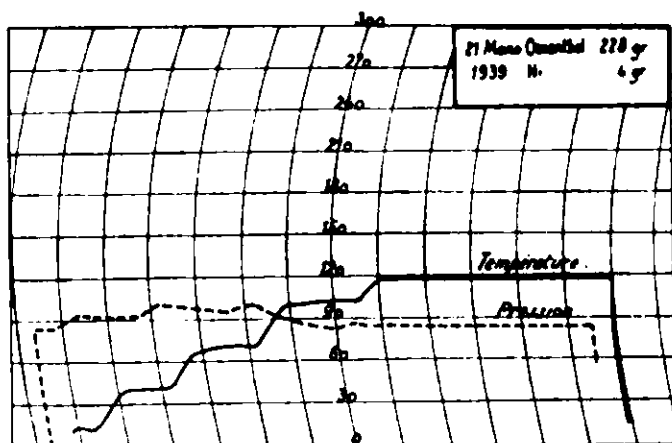


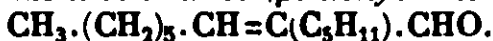
Fig. 1
oanthol.

Le tableau ci-dessous traduit les résultats.

Température	Chute de pression	Chute par minute	Vitesse relative
25°	2 kg. 5 en 8 min.	0,3	1
70°	8 12	0,5	1,7
100°	16 12	1,25	4,17
120°	1 40	0,025	0,08

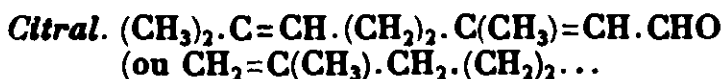
A la distillation, on trouve 102 g. passant à 87° sous 22 mm., $n_D^{17.5} = 1,4260$. C'est l'heptanol (2) avec des traces de produit de condensation : R⁺ 50 0/0 environ. Puis une seconde portion passe jusqu'à 160° sous 18 mm., avec $n_D^{17.5} = 1,4321$. Elle est surtout formée d'un produit de condensation en α : le pentyl-2-nonanol qui aurait, $n_D^{21} = 1,4460$. Ainsi, à 100°, l'absorption est 4 fois plus rapide qu'à 25°, mais elle s'accompagne d'aldolisation, suivie de crotonisation et d'hydrogénation.

e) *Oenanthyldène-oenanthol-(pentényl-2-nonène-2 al)* :



Ce corps, qu'on rencontre à l'état naissant dans l'opération précédente, en est un résidu constant.

Un premier essai a été fait à la température du laboratoire, soit 15°. L'absorption a été lente, mais nette et régulière. A partir d'une molécule (210 g.), on a fixé, en 3 heures, à peu près la quantité théorique d'hydrogène et obtenu le pentyl-2-nonanal, F. 29°, souillé d'un peu de pentyl-2-nonanol. Même à 105°, le carbonyle n'est encore que très faiblement attaqué (sans doute à cause de la substitution en α (voir oenanthol). Mais à 215° la réduction est extrêmement rapide et complète. Plus haut encore, nous avons observé un phénomène extrêmement curieux. A 280°, en effet, il s'est produit une très brusque ascension de la pression : 32 kg. en 1 minute, suivie immédiatement par une chute non moins brusque, après quoi la pression s'est stabilisée. L'analyse du produit nous en a fourni l'explication. Il y a eu déshydratation quasi explosive de l'alcool α substitué, puis, aussitôt, grâce à la température élevée, fixation d'une molécule d'hydrogène sur la double liaison. On a cru avoir préparé ainsi le pentyl-2-nonane ou méthyl-5-tridécanne. Mais des essais récents, en voie d'exécution, sur le dodécanol (3) nous obligent à hésiter sur cette conclusion pour la soumettre à un nouveau contrôle, car les chiffres d'analyse des carbures saturés en C_{13} et C_{14} se confondent presque : C 0/0, 84,78 et 84,84 ; H 0/0, 15,21 et 15,15, respectivement.



On pouvait espérer ici atteindre successivement et à des niveaux thermiques différents, les deux liaisons éthéniques, puis enfin le carbonyle. Cela n'a été possible que partiellement.

(2) La littérature assigne à l'heptanol : Eb., : 76°, $n_D^{16} = 1,42045$.

(3) H. GAULT, L. PALFRAY et PAO-TING HSU, *C. R.*, 1939, 209 990

D'abord, avec un nickel vieilli, il n'y a aucune absorption à 14-15°, même après 2 heures d'agitation.

En revanche, avec du nickel Raney fraîchement préparé, employé à raison de 2 g. pour 152 g. (1 mol.) de citral, à la même température de 14-15°, l'absorption se manifeste dès le début, elle est lente, mais régulière. On l'a prolongée pendant 8 heures.

Le produit, soumis à la distillation, passe en totalité à 120-121° sous 23 mm., avec $n_D^{18} = 1,4480$ (au lieu de $n_D^{16.5} = 1,4907$ pour le citral de départ).

Un deuxième essai, fait à 28°, se signale par une absorption beaucoup plus rapide au début. Au bout de 4 heures, on peut considérer l'absorption comme terminée. Le point d'ébullition a légèrement baissé : $Eb_{21} : 114-116^\circ$, ainsi que l'indice de réfraction : $n_D^{17} = 1,4408$.

Alors, les deux portions précédentes sont réunies et soumises à un nouvel essai à 60°. Cette fois, l'indice de réfraction a encore baissé : $n_D^{19} = 1,4380$. Le brome chloroformique donne une réaction douteuse, car il ne se décolore qu'avec la deuxième goutte du produit.

On reprend donc l'hydrogénation à 90-100° pour la rendre complète. Il n'y a plus d'absorption sensible d'hydrogène. Le liquide extrait de l'autoclave est complètement incolore. Le brome chloroformique n'est plus décoloré.

A la distillation on trouve : $Eb_{12} : 106^\circ$, $n_D^{20} = 1,4367$, $d_4^{20} = 0,8310$, indice d'acétyle : 272.

Ce sont les caractères du produit d'hydrogénation totale, le diméthyl-3.7-octanol.

Ce qui montre que, pour obtenir cet alcool, la voie la plus directe consisterait à partir du citral, et à l'hydrogéner complètement et d'un seul coup, à 90°.

Conclusion. — En ce qui concerne les chaînes éthyléniques, la double liaison peut s'hydrogéner facilement, en présence du nickel Raney, comme l'ont déjà constaté nombre d'expérimentateurs. Toutefois, sous l'influence d'autres fonctions ou de substituants voisins de la double liaison, l'hydrogénation peut être rendue plus paresseuse et exiger un niveau thermique un peu plus élevé. Quand il y a plusieurs liaisons éthéniques, la vitesse d'hydrogénation, à une température donnée, pourra être plus ou moins diminuée, pour l'une d'entre elles, en fonction des substitutions voisines, ce qui permettra une hydrogénation plus ou moins sélective suivant la différence des vitesses.

En général, il sera bon, au cours d'un premier essai, de faire un diagramme d'exploration, dont l'examen fournira des données sûres pour les essais définitifs. Dans tous les cas, l'inscription simultanée, sur un même diagramme, de la température et de la pression, ou, éventuellement, de deux variables liées de façon analogue, constitue un élément de recherche que rien ne semble devoir remplacer.

N° 33. Hydrogénation catalytique avec enregistrement de température et pression. II: Application au noyau benzénique ; par le Chimiste L. PALFRAY.

(21.7.1939.)

L'hydrogénation du noyau benzénique pose un problème important. Elle a toujours été réputée comme très difficile. Il était donc tout indiqué de rechercher quel pourrait être le seuil inférieur de l'hydrogénation et quelle serait l'influence de la température sur la vitesse. En outre, on devait examiner dans quelle mesure la présence des substituants, leur nature, leur nombre, leur position relative, modifierait le seuil et la vitesse.

En fait, sous la seule influence du nickel Raney comme catalyseur, le benzène s'hydrogène lentement, mais réellement, dès la température du laboratoire, c'est-à-dire à 15°; à 135-140° l'hydrogénation peut être qualifiée de rapide.

La présence de substituants relève le seuil d'hydrogénation et le retard augmente avec le nombre de substituants, comme on le verra pour les homologues du benzène. Mais certains substituants peuvent au contraire abaisser le niveau d'hydrogénation rapide et c'est le cas de l'hydroxyle phénolique.

On a ensuite examiné certains autres dérivés du benzène, portant en α des fonctions telles que : alcool, aldéhyde, cétone, pour voir jusqu'à quel point on pouvait toucher la fonction extracyclique sans atteindre le noyau lui-même.

La fonction phénol exerçant une influence très importante a été étudiée sur le phénol lui-même, puis sur les alcoyl-phénols : crésols, thymol, carvacrol, sur les diphénols et enfin sur les naphthols.

A. CARBURES.

I. Benzène. — Comme on sait, l'hydrogénation du noyau benzénique a marqué une étape mémorable dans les recherches de Sabatier et Senderens (1901).

Avant cette date en effet, Berthelot, dès 1867, avait cru obtenir le cyclohexane par hydrogénation iodhydrique, mais, à son insu, il s'était produit un raccourcissement du cycle, aboutissant au méthylecyclopentane, v. Baeyer l'avait réellement préparé en 1894, mais par une tout autre voie, c'est-à-dire par réduction de la cyclohexanedione-1.4.

Après l'expérience de Sabatier-Senderens, l'hydrogénation du benzène fut réalisée à des températures de plus en plus basses, mais grâce à l'emploi du palladium ou du platine.

Bref, au temps de Sabatier-Senderens, c'était presque un dogme que le noyau benzénique ne pouvait être réduit sur nickel.

De toute façon, il restait acquis que la résistance du noyau à l'hydrogénation était très grande, car Sabatier et Senderens, opérant en phase gazeuse, mettaient en œuvre une température relativement élevée : 180-200°.

Il était intéressant de reprendre la question pour voir quel serait, sous pression, et en présence du seul nickel, le seuil de température et la vitesse relative d'hydrogénation.

Dans un premier essai, portant sur 156 g. (2 mol.), la température fut d'emblée portée à 180°, puis 200° et 240°, parce que la variation de pression n'avait nullement paru correspondre à l'absorption de 3 mol. H₂ pour 1 mol. de benzène.

Mais on comprit vite qu'à ces températures la tension de vapeur du benzène, croissant rapidement, masque la dépression liée à l'absorption. Du reste, le produit était du cyclohexane très pur, ainsi que le révélait l'analyse et le rendement sensiblement quantitatif.

Mais un nouvel essai s'imposait, dans lequel on élèverait la température par paliers. On a mis en œuvre 2 mol. soit 156 g. Le résultat est très instructif. On peut, sur le diagramme, mesurer convenablement la pente des divers segments de la courbe pression, c'est-à-dire, en somme, la vitesse d'hydrogénation pour chaque palier (d'une durée de 15 à 18 minutes).

A 15°, l'absorption n'est pas sensible, mais elle est très visible à 40°, où a été fixé le palier suivant. Un tableau synoptique et la courbe représentative montreront mieux l'effet de la température que ne le ferait une série de chiffres (1).

Température	Chute de pression/temps en kg. en min.	Chute de pression/minute en kg.	Vitesse relative
15°	0 15	0	0
40°	2 en 18 min.	0,11	1
72°	4 16	0,25	2,2
100°	11 18	0,6	5,5
130°	38 18	2,1	19
155°	35 6	4,4	40

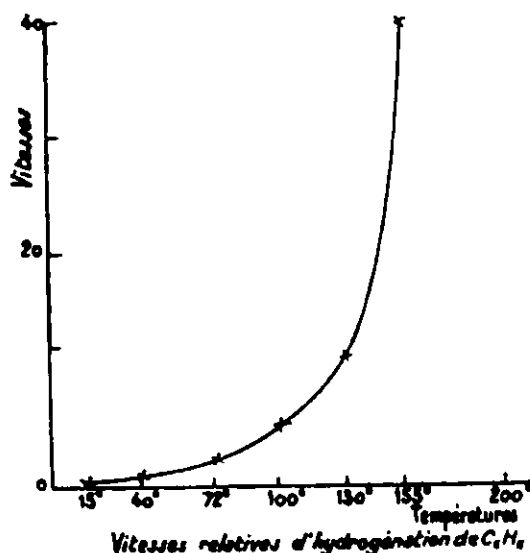


Fig. 2.

(1) Nous mentionnerons ici les résultats d'un tout dernier essai, fait également sur 2 mol. Ayant, à dessein, prolongé l'agitation sans chauffer, nous avons observé que déjà à 15°, en présence Ni Raney récent, le benzène fixe de l'hydrogène. On constate en effet, d'une part, que la pression s'abaisse de 3 kg. en 75 minutes, alors que, d'autre part, la température, témoin de la réaction, s'élève spontanément de 1°,5, pour diminuer lentement à mesure que la réaction se ralentit. On a donc $dp/dt = 3/75 = 0,04$, au lieu de 0,11 qu'on avait eu à 40°.

Le produit de la réaction, soumis à la distillation, passe à 79-82°, c'est du cyclohexane très pur, sans résidu appréciable. Par une simple rectification, tout passe à 80-81°, avec $n_D^{19} = 1,4272$. Le rendement réel ressort à 97,5 0/0.

Or, il vient justement de paraître (2) un mémoire de Seyer, Wright et Bell, où les auteurs étudient un mode de purification du cyclohexane, étant donné « que ce produit serait toujours souillé de méthylcyclopentane », provenant d'une isomérisation avec raccourcissement du cycle. Le produit commercial aurait un point de fusion compris entre 3°,5 et 4°,5, dans les meilleurs cas.

Pour notre part, nous avons soigneusement surveillé la distillation en notant la température et l'indice de réfraction au début, au milieu et à la fin, car pour $C_5H_9.CH_3$ on aurait Eb. 72-72°,2, $n_D^{15} = 1,4088$, ce qui se distinguerait facilement. Rien n'est passé au-dessous de 79°.

Mais, ce qui est plus décisif encore, nous avons pris le point de congélation par refroidissement lent et nous avons eu un palier très net à 6°,4, ce qui est le chiffre établi, de la façon la plus sûre, par Timmermans et Martin (3).

Remarques. — 1° Le noyau benzénique est en réalité bien moins difficile à hydrogéner qu'on ne l'admettait jusqu'ici; seulement aux faibles températures, l'hydrogénation reste très lente.

2° Dans le cas de molécules aromatiques, il faut toujours se défier d'une hydrogénation possible du noyau, étant donné que si certains substituants peuvent la gêner, d'autres, au contraire, sont capables de la favoriser.

3° Il n'est pas inutile d'ajouter que le benzène mis en œuvre ici a toujours été le produit commercial tel quel, exempt d'ailleurs de thiophène, ainsi qu'en témoignait une réaction nulle avec l'isatine. Le nickel Raney apparaît comme particulièrement robuste pour ces applications.

II. *Toluène (Méthylbenzène)* $C_6H_5.CH_3$. — Il était très important de comparer l'hydrogénation du toluène avec celle du benzène pour voir dans quelle mesure la présence d'un substituant méthyle influencerait la marche de la réaction.

Pour rendre les opérations comparables, nous avons opéré ici encore sur 2 molécules (184 g.) avec la même quantité du même nickel, sous une pression initiale de 115 kg. Nous avons également fixé la température par paliers successifs. On remarquera que le début d'hydrogénation exige un seuil plus élevé et que la fixation d'hydrogène ne devient très active qu'à 150°, qui sera donc le minimum qu'il faudra atteindre si l'on veut aller assez vite.

Température	Chute de pression/temps	dp/dt	Vitesse relative
15°	0 kg. en 10 min.	0	0
40°	0 10	0	0
70°	1 15	0,066	1
100°	1,5 18	0,083	1,25
130°	4 14	0,285	4,3
170°	50 70	0,857	13

(2) W. F. SEYER, M. M. WRIGHT et R. C. BELL, *Ind. Eng. Chem., Industrial Edition*, 1939, 31, 759.

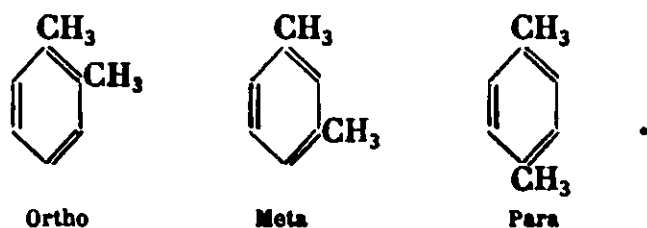
(3) J. TIMMERMANS et MARTIN, *J. Chim. Phys.*, 1926, 23, 750.

Après quoi, la réaction se poursuit lentement avec une nouvelle chute de 37 kg. en 5 heures.

A la distillation, quelques gouttes seulement passent au-dessous de 100°, tout le reste passe à 100-101° avec un indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4240$ (4). C'est du méthylcyclohexane pratiquement pur.

On voit que l'introduction d'un reste méthyle dans le noyau gêne notablement l'hydrogénation, élève le seuil de début et le niveau du palier où l'opération devient pratique. Néanmoins, la préparation du méthylcyclohexane par cette voie doit être considérée comme très avantageuse.

III. Xylènes ortho, méta et para (Diméthylbenzènes) :



Les trois xylènes isomères ont été soumis à l'hydrogénation avec une charge initiale de 212 g. (2 mol.). La première fois (ortho) on a ajouté 4 g. de nickel Raney, les deux autres fois (méta et para) on a laissé dans l'autoclave le nickel de l'opération précédente et on y a ajouté une très petite quantité de nickel neuf pour compenser ce qui avait pu être extrait avec le liquide hydrogéné. Par suite d'un retard dans la fourniture d'hydrogène, la pression initiale n'a pas été tout à fait la même : 125 kg. pour l'ortho, 115 kg. pour le méta, 123 kg. pour le para. Cette légère différence n'est pas de nature à troubler les résultats.

On a procédé par paliers. Dès 65-70° il y a une absorption manifeste, mais très lente : $dp/dt = 0,166$; la précision de lecture étant d'ailleurs faible, puisqu'il s'agit d'apprécier le 1/5 d'un intervalle égal à 166 mm. Mais, aux erreurs de lecture près, la vitesse est alors la même pour les 3 isomères.

A 120-125°, la vitesse ne semble pas avoir augmenté pour ortho et méta, en revanche elle a presque doublé pour para : $dp/dt = 0,25$.

A 150°, elle est encore la même : 0,166, pour ortho. Mais, à 210°, il y a un brusque changement d'allure et la pression tombe de 105 kg. en 45 minutes. L'hydrogénation est complète au bout de 2 heures.

En résumé : les trois isomères s'hydrogènent de façon presque identique aux basses températures; à température élevée le para s'hydrogène plus vite que le méta, qui, à son tour, s'hydrogène plus vite que l'ortho, mais les différences ne sont pas très grandes.

IV. *Naphtalène*. — Au sujet du naphtalène, on pourra se reporter à notre *Communication au Congrès de chimie industrielle de Nancy*, 1938 (C. R., 117 c).

(4) TIMMERMANS et MARTIN donnent : $E_{b,20}$: 101°,20, $n_D^{15} = 1,42535$.

Il est curieux de remarquer que l'hydrogénation du premier noyau, une fois accomplie, semble inhiber celle du deuxième, car ce dernier n'est atteint, à son tour, qu'à une température bien plus élevée.

Nous n'avons pas étudié ici l'hydrogénation par paliers. Mais on notera que la fixation des deux premières molécules d'hydrogène, déjà manifeste à 100°, ne devient cependant très rapide qu'à 125°.

A partir d'une charge de 256 g. (2 mol.), la première phase d'hydrogénation est terminée au bout de 30 minutes et fournit le tétrahydronaphtalène pur :

$$\text{Eb. : } 205^\circ \quad n_D^{15} = 1,5512$$

sans traces de décahydronaphtalène, qui se manifesteraient par un point d'ébullition moins élevé et facile à observer.

La seconde phase commence notablement plus haut, comme nous l'avons vérifié, soit en hydrogénant à part le tétrahydronaphtalène, soit en partant directement du naphtalène lui-même, pour réaliser d'un seul coup l'hydrogénation totale.

La seconde phase en effet commence vers 175°. Elle est surtout rapide à 200°. Si on chauffe directement de 15° à 200°, la deuxième phase chevauche un peu sur la première, qui n'a pas eu le temps de se terminer, les deux segments de la courbe en témoignent nettement. On aboutit finalement au décahydronaphtalène Eb. : 189-190°, $n_D^{15} = 1,4821$.

La différence des points d'ébullition rend très simple le contrôle aussi bien que la séparation des deux carbures. Il est surtout très facile de voir si l'on a bien réglé la température pour éviter la formation de décaline.

B. — ALCOOLS.

I. *Alcool benzylique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. — Une molécule (108 g.) a été additionnée de 2 g. de nickel. La pression initiale d'hydrogène a été de 85 kg. Dans ces conditions, l'absorption devient manifeste vers 90°. La température est stabilisée à 100° pendant 2 heures.

A l'ouverture, on constate la présence d'un peu d'eau, qu'on sépare par décantation. A la distillation, il passe d'abord 5 g. d'un azéotrope eau + toluène, puis 45 g. de toluène à peu près pur; Eb. : 111-112°, $n_D^{16.5} = 1,4993$ (au lieu de $n_D^{15} = 1,49985$ pour le toluène pur).

A ce moment, il faut élever considérablement la température ou mieux distiller sous vide. On sépare d'abord une fraction : Eb.₂₃ : 98-104°, avec $n_D^{17} = 1,5232$ (26,5 g.) puis une autre : Eb.₂₇ : 112°, avec $n_D^{18} = 1,5396$ (26 g.). Cette dernière portion est de l'alcool benzylique récupéré ($n_D^{21.9} = 1,5373$ d'après la littérature).

Comme l'alcool hexahydrobenzylique a pour constantes Eb. : 181°, Eb.₁₅ : 80°, $n_D^{13} = 1,467$, il est facile de voir que la portion Eb.₂₃ : 98-104° est un mélange où domine l'alcool benzylique non attaqué, mais où il y a une certaine proportion d'alcool hexahydrobenzylique, dont l'indice de réfraction est beaucoup plus bas. D'après les valeurs trouvées pour n , la proportion de produit hexahydrogéné

serait de 20 à 25 0/0. Il n'y avait pas d'intérêt à poursuivre la séparation.

On remarquera la proportion élevée de toluène, soit 50 0/0. Ceci est en accord avec les observations déjà faites par tous les auteurs, en particulier Sabatier-Senderens et Ipatieff, et qui démontrent avec quelle facilité l'alcool benzylique se laisse désoxyder en carbure. Nous avons nous-même déjà rencontré ce fait à l'occasion de nos recherches sur la cannizzarisation par la potasse benzylique (5).

Du reste, ces essais d'hydrogénation de l'alcool benzylique nous ont été suggérés par la constatation d'anomalies observées dans l'hydrogénation de l'aldéhyde benzolique, qui sera décrite plus loin et qui sera ainsi plus facile à interpréter.

II. *Alcool phényléthylque primaire* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. — A partir d'une charge de 200 g., on a fait monter la température vers 180°, puis on l'a fixée à 235°, pour avoir une absorption rapide d'hydrogène. Cet essai, fait bien antérieurement à celui sur l'alcool benzylique, avait pour objet la préparation d'alcool hexahydrophényléthylque. Aussi n'avions-nous pas cherché à fixer des paliers successifs.

Le produit brut a été soumis à la distillation et a fourni trois fractions :

a) Eb. : 77-85°, 50 g., qui se séparent en deux couches : eau et carbure.

b) Eb. : 125-145°, 24 g. Cette portion, exempte d'eau, à odeur nette de carbure, ne décolore pas le brome chloroformique. On la redistille sur sodium. Elle passe alors à 126-132°, son indice de réfraction est $n_D^{20} = 1,4707$, ce qui correspond à l'éthylbenzène.

c) Eb. : 190-193°, 18 g. Cette portion correspond à l'hexahydrophényléthanol. Pour le cas où il y aurait encore du phényéthanol initial, on utilise la propriété bien connue de ce dernier, de se déshydrater par distillation sur potasse. Il passe en effet un peu de styrolène, reconnaissable à son odeur et à son action sur le brome, puis le reste distille à 88-90° sous 6 mm. Son indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,4657$, est celui du cyclohexyl-2 éthanol attendu.

Par ses résultats, on voit que la déshydratation de l'alcool phényléthylque primaire joue un rôle prépondérant (6) dans la réaction. Mais on améliorerait le rendement en alcool hexahydrogéné en opérant à température moins élevée et en prolongeant suffisamment la durée de la réaction.

C. — ALDÉHYDES.

D'après ce qui précède, on prévoit qu'une difficulté particulière se présentera dans l'hydrogénation des composés carbonylés aromatiques. Par exemple, dans le cas de l'aldéhyde benzolique, l'alcool formé est très sensible à la réduction en toluène. D'autre part, s'il s'agit d'un alcool secondaire, comme celui qui dérive de l'acétophénone, on devra craindre une déshydratation. Enfin, à température

(5) L. PALFRAY, S. SABETAY et M^{me} SONTAG, C. R., 1931, 193, 941.

(6) Ou peut-être, mieux, la désoxydation.

élevée, le noyau pourra s'hydrogéner à son tour, ce qui conduira soit à l'hexahydroalcool, soit même à l'hexahydrocarbure.

Il importe donc, au plus haut point, de déterminer le seuil inférieur de température qui permet de réaliser, au mieux, le degré d'hydrogénation que l'on a en vue.

Dans les exemples traités, on verra en outre que la présence de substituants, dans le noyau, peut exercer une influence prépondérante sur la direction de la réaction et que, par exemple, le carbonyle anisique est incomparablement plus facile à hydrogéner que le carbonyle benzolique.

I. *Aldéhyde benzoïque*. $C_6H_5 \cdot CHO$. — Un premier essai, portant sur 2 mol. (212 g.), à 105°, nous avait permis d'isoler, par décantation, 20 g. d'eau et 122 g. de carbure. Nous avons fait un second essai par paliers. Le tableau résume les résultats.

Température	Chute de pression	Vitesse relative
36°	4 kg. en 12 min.	0,33
60°	19 20	1
95-100°	26 300	0,00

L'analyse du produit montre que c'est à peu près la même chose que dans le premier essai, ce qui s'explique, puisqu'on est allé à la même température.

La chute totale de pression, corrigée de la température, correspond sensiblement à l'absorption de 3 mol. H_2 , ce qui s'explique par la formation partielle d'eau et de carbure.

Un troisième essai a donc été effectué à 60°, avec la même quantité d'aldéhyde. A cette température, la chute de pression a été très rapide : 20 kg. en 16 min. Au bout de 30 min. la réaction était terminée, la chute totale de pression correspondant sensiblement à 2 H_2 . A la distillation, on n'a distingué que des traces d'eau et de carbure. La portion principale était de l'alcool benzylique : Eb. : 204°, $n_D^{20} = 1,5384$.

En queue, on a trouvé un résidu solide, ce qui a conduit à contrôler l'aldéhyde de départ, produit « pur » du commerce : il titrait 3 0/0 d'acidité (benzoïque).

On voit par là que l'hydrogénation en alcool précède la désoxydation, cette dernière opération exigeant une température plus élevée. On s'explique ainsi que cette constatation nous ait conduit au contrôle fait directement sur l'alcool benzylique, comme on l'a vu plus haut.

II. *Aldéhyde anisique*. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. — Cet aldéhyde s'hydrogène avec la plus grande facilité. A partir d'une charge de 565 g. additionnés de 4 g. de nickel Raney, on observe, dès 30°, la chute de pression, qui devient surtout rapide vers 90°. Au bout de 2 heures, l'hydrogénation est pratiquement terminée.

A la distillation, le produit passe, presque en totalité, à 137-139°, sous 14 mm. Il se prend en masse aussitôt et fond à 24°. C'est de l'alcool anisique d'une très grande pureté et d'odeur très fine. Le rendement s'établit à 97 0/0.

Il est donc très remarquable de voir quelle différence, dans la

stabilité de la fonction alcool du type benzylique, apporte la présence du groupe méthoxyle en para. A la température de 90°, où l'alcool benzylique se désoxydait si facilement et où le noyau se laissait déjà hydrogéner, on n'observe ici ni formation de carbure ni hydrogénation du noyau. Nous nous proposons de traiter, dans les mêmes conditions d'autres aldéhydes benzoïques substitués, pour voir quel est le degré de généralité de cette influence.

III. *Aldéhyde α-amylcinnamique* $C_6H_5 \cdot CH=C \cdot CHO$. — Ici, le car-



bonyl est éloigné du noyau, mais il est fixé sur un carbone substitué, en outre, il est α-éthénique, ce qui le rend assez comparable à celui de l'aldéhyde benzolique. Il s'apparente aussi à celui de l'oenanthylidène-oenanthol.

L'aldéhyde α-amylcinnamique comporte 3 types de liaisons non saturées : carbonylique, éthénique de la chaîne, benzéniques.

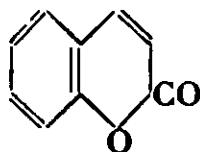
Dès 30°, l'allure de la courbe manifeste une hydrogénation lente, qui devient assez rapide à 60-65°. Au bout d'une heure, à 90°, l'absorption s'arrête. L'analyse du produit montre que la double liaison extracyclique est complètement saturée. Au contraire la fonction carbonyle est à peine touchée. Le produit est presque entièrement (90 0/0) de l'aldéhyde dihydro-α-amylcinnamique : Eb_{10} : 154-155°.

A 150°, le carbonyle est complètement hydrogéné à son tour. On isole 75 0/0 d'alcool dihydro α-amylcinnamique. Mais on trouve aussi environ 25 0/0 de carbure provenant de la désoxydation et peut-être aussi de la coupure de l'alcool. Il y a aussi, en petite quantité, de l'alcool hexahydrogéné.

Enfin à 220-230°, il y a un nouveau stade d'hydrogénation. La proportion de carbure reste la même, 25 0/0, mais le produit principal est le cyclohexyl-3-pentyl-2-propanol : Eb_{15} : 158°, le noyau étant complètement saturé.

Ici encore, la fonction alcool est beaucoup plus stable que dans le cas de l'alcool benzylique.

IV. *Coumarins.*



On pourrait s'étonner de trouver cette lactone au voisinage des aldéhydes éthéniques. Mais, en fait, la double liaison du cycle lactonique est, par rapport au noyau benzénique, dans la même position relative que dans l'aldéhyde amylcinnamique. Et, du reste, nous avons eu vue spécialement la saturation de cette liaison éthénique. En effet, quelques essais à température élevée nous ont donné des mélanges riches en octahydrocoumarine que nous n'avons pas encore eu le loisir d'étudier.

La dihydrocoumarine peut prétendre à elle seule à une certaine importance pratique, parce que, si son odeur est un peu affaiblie

par rapport à celle de la coumarine, en revanche, elle n'a plus les propriétés érythémogènes inhérentes à la double liaison de la coumarine et est peut-être appelée à la remplacer dans la parfumerie.

Un essai type a porté sur 1.300 g., sous une pression initiale de 150 kg. L'hydrogénation se fait sans difficulté. Elle commence vers 40°, et devient rapide à 80°. Il faut réintroduire de l'hydrogène à plusieurs reprises. Au bout d'une heure, l'hydrogénation est complète. On obtient ainsi la dihydrocoumarine très pure d'emblée. Elle distille à température fixe et se solidifie dans le récepteur : Eb₁₃: 145°, F. 24°.

Zwenger a donné, pour l'hydrocoumarine pure : F. 25°, Eb. : 272°.

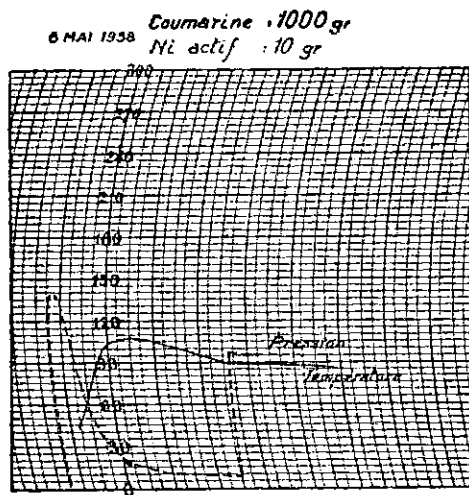


Fig. 3.
Coumarine.

C'est à propos de la coumarine que nous avons cherché à déterminer l'influence de la pression dont il a été question au début du 1^{er} mémoire (p. 402).

Il s'agissait de savoir si, à pression relativement basse, l'hydrogénation serait encore possible, dans des limites de temps admissibles.

Pour cela, nous avons du reste élevé la température à 125-130°, nous étant assuré d'abord qu'à cette température le noyau benzénique n'était pas touché. Mais nous nous sommes astreint à ne pas dépasser une pression de 30 kg. Dans ces conditions, la pression tombait vers 5 kg. en 12 minutes. Pour gagner du temps, on évitait d'aller plus bas, mais on réintroduisait de l'hydrogène jusqu'à 30 kg. aussi souvent qu'il le fallait. Au bout de 2 heures, l'hydrogénation de la double liaison α lactonique était pratiquement complète. Industriellement, on conçoit qu'il serait facile d'alimenter, de façon continue, l'autoclave, par l'intermédiaire d'un détendeur à 25 ou 30 kg. comme ceux qui sont d'usage courant pour la soudure oxy-acétylénique.

Il est ainsi démontré que pour nombre de cas analogues, *les hautes pressions ne sont nullement indispensables*, si l'on consent à une prolongation, peu gênante, de l'opération. Le cas de l'acétophénone confirmera cette conclusion.

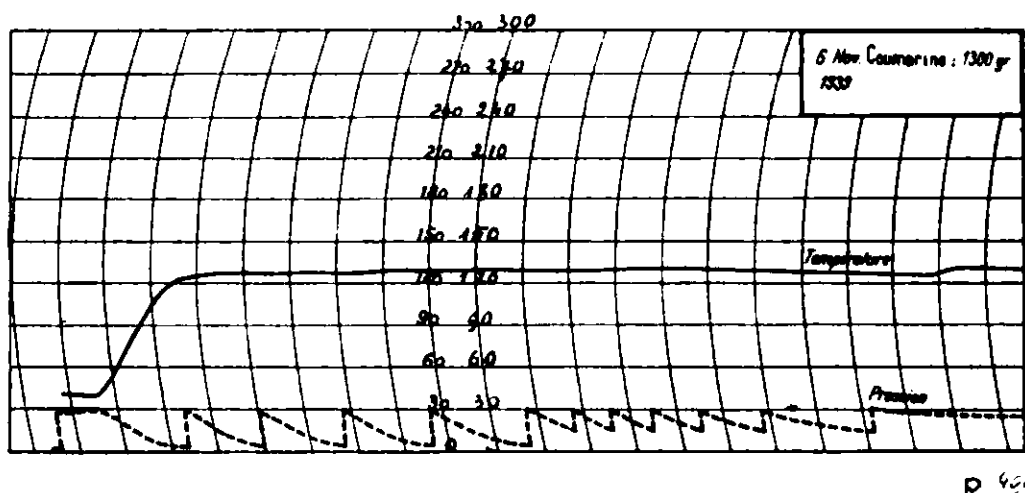


Fig. 4.
Coumarine.

D. — CÉTONES.

I. *Acétophénone* $C_6H_5.CO.CH_3$. — Dans les travaux antérieurs, relatifs à l'hydrogénation de l'acétophénone on a généralement souligné la facilité de déshydratation de l'alcool résultant, qui peut être considéré comme un alcool benzylique substitué, ce qui conduisait à des proportions élevées de carbure : éthylbenzène (7).

A partir d'une charge de 1300 g. et 5 g. de nickel Raney, nous observons, dès 30-35°, une absorption très nette. La température étant montée à 45-50° (perturbation due à la chaleur d'hydrogénation) on a une chute de pression de 15 kg. en 12 minutes. On fixe ensuite la température à 60° et aussitôt la pente du diagramme s'accroît : 40 kg. en 12 minutes. Voilà l'influence de la température. Entre 150 et 50 kg. la courbe pression est sensiblement rectiligne. Donc, dans cet intervalle, la vitesse d'hydrogénation est à peu près indépendante de la pression. De 50 kg. à 0, la courbe s'infléchit progressivement vers l'horizontale, la diminution de concentration devient prépondérante. La courbe température qui s'était nettement relevée pendant la première période, quand l'hydrogénation était rapide, revient lentement ensuite vers 60°, quand la réaction se ralentit et que la source de chauffage agit seule. A ce moment, on envoie de l'hydrogène et relève la pression à 145 kg. Immédiatement, la pente redevient très forte. en même temps que la température remonte de 5 à 6°, puis la courbe s'infléchit régulièrement vers l'horizontale. Par introduction nouvelle d'hydrogène, on remonte à 135 kg. Cette fois, la chute est très faible et bientôt la courbe pression devient horizontale ; l'hydrogénation est complète.

L'examen du produit montre qu'on est en présence de phénylméthyl-carbinol (alcool styrallique) $C_6H_5.CHOH.CH_3$ ayant, pour constantes :

$$Eb_{87} : 107^\circ \quad d_{43}^{15} = 1,014 \quad n_D^{14} = 1,5261$$

(7) DARZENS (C. R., 1906, 139, 869) en a même fait une méthode de préparation.

L'oximation est nulle. Par acétylation pyridinée (approchée à 2-3 0/0 près) on trouve 96,6 0/0 d'alcool. Le rendement est donc sensiblement quantitatif, et'on n'a pas constaté de déshydratation. C'est dire que c'est la méthode de choix pour la préparation de cet alcool, utilisé sous forme d'acétate (gardénia).

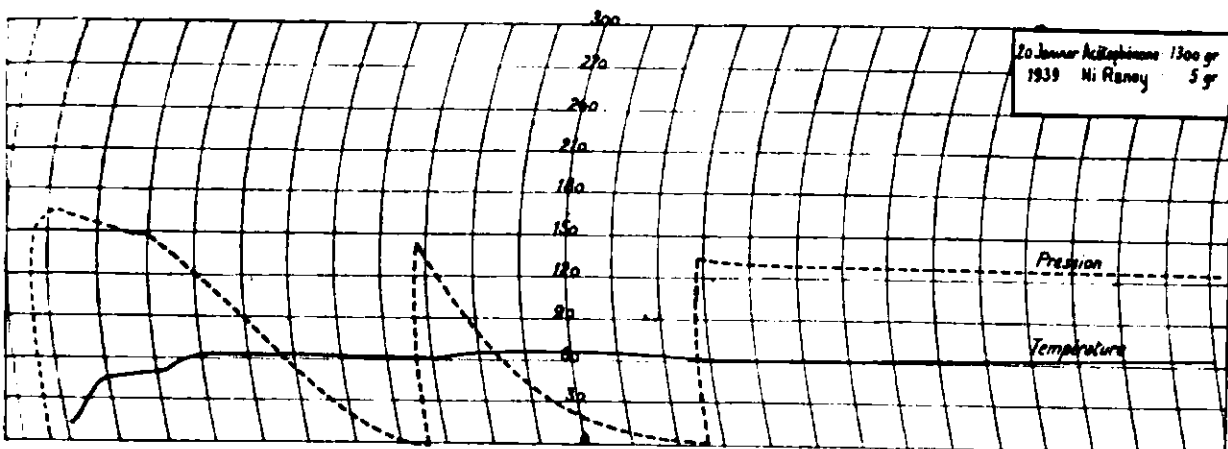


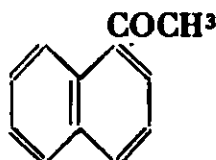
Fig. 5.
Acétophénone.

II. *p*-Méthylacétophénone $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. — Dans les mêmes conditions que ci-dessus, on obtient l'alcool correspondant.

A partir d'une charge de 950 g. l'absorption d'hydrogène devient assez rapide dès 50° (80 kg. en 33 min.), elle s'accélère à 80° (30 kg. en 18 min.).

Remarque. — Pour cette cétone, comme pour la précédente, des essais sont en cours, en vue de déterminer les conditions dans lesquelles on produirait les alcools cyclohexyliques correspondants.

III. α -Naphtylméthylcétone,



Cette cétone, telle qu'on la trouve dans le commerce, offre l'inconvénient de n'être pas un corps pur. C'est un liquide consistant en un mélange des deux isomères α et β , qui se forment simultanément dans l'action du chlorure d'acétyle sur le naphthalène, en présence de Cl_3Al . Nous en avons cependant fait l'hydrogénation, en vue de séparer les deux alcools isomères sous la forme d'un dérivé cristallisé ; allophanate, *p*-nitrobenzoate ou éther tritylique. Des alcools purs, il serait alors facile de revenir aux cétones pures et aussi de passer à toute une série de dérivés purs. Nous nous réservons de poursuivre ce travail.

Dès à présent nous pouvons noter que, vers 80° , l'hydrogénation commence à se manifester, mais que ce n'est qu'à $105-110^\circ$ qu'elle devient évidente.

Le produit a une odeur de carbure, toutefois, il ne se sépare pas

d'eau, bien que la distillation permette de séparer une portion, Eb₁₆ : 110-125°, qui semble un azéotrope, eau + éthylnaphtalène.

On sépare ensuite deux fractions :

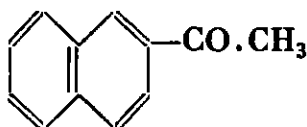
a) Eb₁₇ : 163-164°, $n_D^{18} = 1,5758$ qui, par oximation et par acétylation pyridinée, donne respectivement : alcool 87 0/0, cétone 5 0/0, calculés provisoirement en C₁₀H₇.CHOH.CH₃ et C₁₀H₇.CO.CH₃.

b) Une deuxième fractions : Eb₁₈ : 170-172°, $n_D^{18} = 1,6175$ donne dans les mêmes conditions, alcool 96 0/0, cétone 2.7 0/0.

Par analogie avec le cyclohexylméthylcarbinol et le phénylméthylcarbinol, tout semble indiquer que la fraction b) représente le premier terme d'hydrogénation ou α -naphtylméthylcarbinol et la fraction a) le même alcool tétrahydrogéné.

En opérant sur des charges plus fortes, on aura une chute de pression plus sensible et l'on espère réaliser sélectivement les 3 degrés d'hydrogénation possibles, qui ne sont pas encore connus.

IV. β -Naphthylméthylcétone.



Cet isomère, qui se sépare, à l'état solide, du mélange initial, est très pur, F. 53°, 5-54°.

Un premier stade d'hydrogénation a été réalisé à 60°. L'absorption est lente, mais régulière. On arrête l'opération au bout de 5 heures, bien qu'elle paraisse n'être pas encore terminée. Par distillation, on isole un liquide épais :

$$\text{Eb}_9 : 152-156^\circ \quad n_D^{21} = 1,5910$$

avec 6 0/0 de cétone (oximation) et 60 0/0 d'alcool (acétylation). Il est probable qu'on se trouve en présence du β -naphthylméthylcarbinol (8).

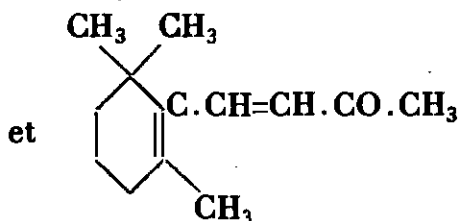
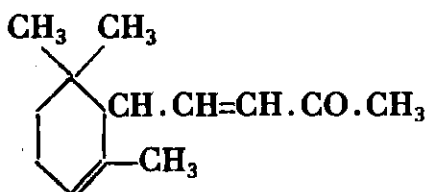
Une autre opération, à 85°, fournit, comme portion principale (75 0/0) un liquide très visqueux :

$$\text{Eb}_{15} : 155^\circ \quad n_D^{19} = 1,5522$$

qui est vraisemblablement le tétrahydro dérivé correspondant.

L'étude de ces divers composés sera continuée comme celle des précédents.

V. Ionones α et β .



(8) En effet, nous avons pu depuis, par cristallisation fractionnée isoler, dans un grand état de pureté, et avec d'excellents rendements, cet alcool qui fond à 73°. Nous l'avons identifié en le préparant par une toute autre voie, c'est-à-dire par échange fonctionnel entre l'alcool isopropylique et la β -naphthylméthylcétone, en présence de l'isopropylate d'aluminium comme catalyseur. Par ailleurs, par oxydation chromique, nous sommes revenu à une cétone identique à celle du départ.

Il s'agit bien encore ici d'une éénone extracyclique, mais elle se distingue des précédentes par ce fait que le carbonyle est éloigné du cycle, qu'il est α -éthénique et enfin qu'il y a, dans le noyau, une double liaison, conjuguée dans le cas de la β -ionone, non conjuguée dans celui de l' α .

Les essais qui s'y rapportent ont été détaillés ailleurs (9) ; nous nous bornerons à rappeler les conclusions fondamentales. Si l'on fait abstraction d'un certain chevauchement des étapes successives, on observe que : 1° à 65°, on sature la liaison éthénique extracyclique ; 2° à 90° on hydrogène, à son tour, la fonction cétone sans toucher à la liaison intracyclique ; 3° à 240° l'hydrogénation est totale, le cycle lui aussi est saturé. Le fait de la conjugaison ou de la non conjugaison n'introduit pas de différence appréciable, ce qui est d'ailleurs tout naturel, puisque la liaison intracyclique étant dès l'abord, saturée, la conjugaison n'existe plus.

Si l'on porte la température à 270°, on observe une brusque déshydratation, suivie d'hydrogénation non moins brusque, ce qui conduit au carbure saturé, comme dans le cas de l'oéanthylidène-oéanthol.

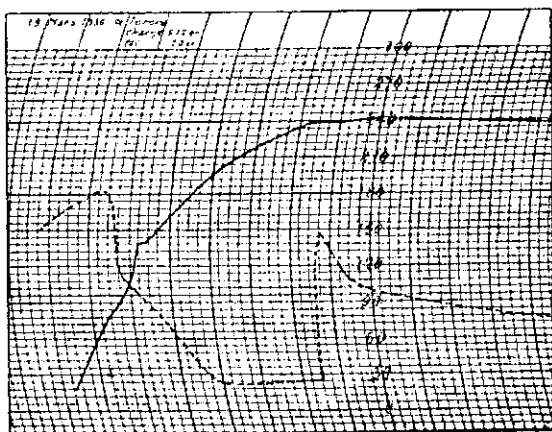


Fig. 6.
 α -ionone.

E. — PHÉNOLS.

On sait que l'introduction d'un hydroxyle dans le noyau aromatique favorise l'hydrogénation. Mais il était nécessaire de recourir à la technique d'enregistrement simultané de la température et de la pression pour déterminer le seuil d'hydrogénation et l'influence de la température sur la vitesse.

Nous avons examiné quelques mono et polyphénols, substitués ou non. Comme on le verra, la présence de substituants exerce une influence très nette sur la vitesse, mais la position relative modifie à son tour l'influence d'un substituant donné. C'est ce que

(9) On trouvera le détail et les références dans J. KANDEL, *Ann. Chim.*, 1939, 41, 73.

montre nettement la comparaison des résultats obtenus avec le phénol et les crésols, avec les diphénols et les xylénols on homologues. On examinera ensuite l'hydrogénation des deux naphthols, qui peuvent être considérés, à un certain point de vue, comme des phénols disubstitués $\alpha.\beta$ ou $\beta.\gamma$ respectivement.

1. *Phénol ordinaire* C_6H_5OH . — Nous avons traité 2 molécules (188 g.) de phénol, en présence de 4 g. de nickel, sous une pression initiale de 120 kg. La fixation de 6 molécules d'hydrogène, rend, dans ce cas, l'amplitude des variations telle que la courbe est très facile à interpréter. C'est à 42° que l'absorption nous est apparue observable. Elle s'accroît à 55° et devient rapide à 65° . Ayant fixé la température à 95° , nous observons une chute de pression de 60 kg. en 12 minutes. Après quoi, la réaction se ralentit progressivement. Au bout de 40 minutes elle est terminée.

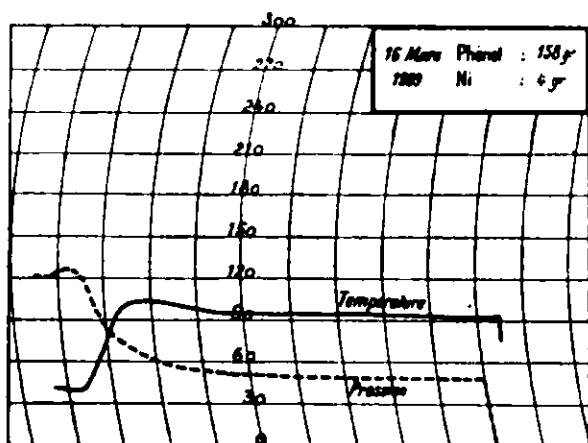


Fig. 7.

Phénol.

Le liquide n'a plus l'odeur de phénol ; il ne se dissout plus du tout dans la soude. A la distillation, on ne trouve qu'une très faible fraction de têtes. Il n'y a pas non plus de résidu sensible, si bien que tout, ou à peu près, distille à $156-158^\circ$ (non corr.) avec $n_D^{20} = 1,4648$, et se solidifie bientôt dans le récepteur : c'est du cyclohexanol très pur, F. $23^\circ 5$. Le rendement est de 97 0/0.

Rappelons, qu'en phase gazeuse, Sabatier et Senderens devaient opérer à des températures beaucoup plus élevées. En outre, il se faisait un équilibre, variable suivant la température et on aboutissait généralement au mélange phénol + cyclohexanol + cyclohexanone, tandis que dans les conditions où nous opérons il n'y a pas d'équilibre.

Ipatieff a fait de nombreux essais sous des pressions de l'ordre de 100 kg. Mais il opère toujours à des températures élevées, et pendant des temps qu'on peut considérer comme très longs : soit 50 heures en moyenne. La vitesse d'hydrogénation dp/dt n'est que de 0,2 dans le cas du phénol, alors qu'à 95° nous avons $60 : 12 = 5$. Dans ces conditions, Ipatieff remarque qu'à $235-240^\circ$ le cyclohexanol

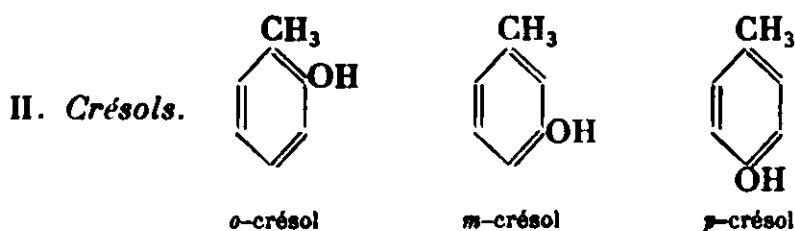
se forme seul, tandis qu'à 220° et au-dessous, il y a *toujours* une certaine proportion de cyclohexanone (10).

Un essai spécial a été fait en vue de pousser la température assez haut pour provoquer la déshydratation du cyclohexanol et aboutir ainsi à la formation finale de cyclohexane.

Nous chauffons rapidement et, naturellement, vers 90°, une première phase d'absorption se produit. Elle est très rapide : 85 kg. en 6 minutes, avec une montée spontanée de température de 15°. A partir de ce moment, et jusqu'à 250°, la montée de température est régulière. Mais alors la pression se met à monter un peu plus vite que ne comporte l'accroissement de température et, au contraire, la température croît moins vite. C'est l'indice d'une réaction endothermique assez lente, celle de la déshydratation du cyclohexanol. Mais l'influence simultanée, sur la pression, de la vapeur de cyclohexane, de la vapeur d'eau et, en sens inverse, de l'hydrogène absorbé, rendent difficile l'interprétation de la courbe. On fixe la température à 285° et, comme la courbe pression devient horizontale, on arrête.

A l'ouverture, on recueille un liquide d'où se sépare une couche d'eau qu'on enlève par décantation : 14 g. Puis, à la distillation, il passe d'abord une forte proportion d'azéotrope qu'on sèche sur SO_4Na_2 sans chercher à doser l'eau. La portion principale : 130 g., passe ensuite à partir de 82° et surtout à 100° avec $n_D^{20} = 1,4260$, c'est du cyclohexane.

On peut donc, sous la seule action de la température et en présence de nickel, provoquer la déshydratation totale du cyclohexanol vers 280° et, en atmosphère d'hydrogène, arriver au carbure cyclique saturé.



Il était tout indiqué de traiter les 3 crésols dans les mêmes conditions que le phénol.

On pourrait ainsi voir si l'introduction d'un reste méthyle serait capable d'influencer soit le seuil, soit la vitesse d'hydrogénation et si, en outre, la position relative de ce reste en ortho, méta ou para, exercerait, elle aussi, un action observable.

On a donc mis en œuvre les mêmes quantités relatives, soit 2 molécules, comme pour le phénol lui-même, à la même température, soit 95°.

L'observation montre que le seuil inférieur d'hydrogénation n'est peut-être pas modifié. Il semble bien y avoir une légère diminution de la pente vers 40° ; mais la fixation certaine ne s'accuse, par un

(10) V. IPATIEFF, Catalytic reactions at high pressures and temperatures. New-York, The Mc Millan Cy, 1936, p. 177.

crochet évident, qu'avec un décalage notable, 75° pour le dérivé ortho, 80° pour le méta, 90° pour le para.

La vitesse surtout est modifiée. Ainsi, pour l'*ortho*-crésol, le départ est assez brusque et, au bout d'une heure, on a fixé 85 0/0 de l'hydrogène théorique; pour le *méta*, le départ est presque insensible, la diminution de pression est quasi linéaire et au bout d'une heure, il n'y a encore que 25 0/0 de l'hydrogène fixé; en revanche, pour le *para*, on repart un peu plus brusquement et, au bout d'une heure, on a fixé 55 0/0 d'hydrogène. Naturellement, le temps nécessaire à l'hydrogénation totale varie dans le même sens: 90 minutes pour l'*ortho*, 244 minutes pour le *méta* (et encore a-t-on dû arrêter avant que ce soit absolument fini), 160 minutes pour le *para*.

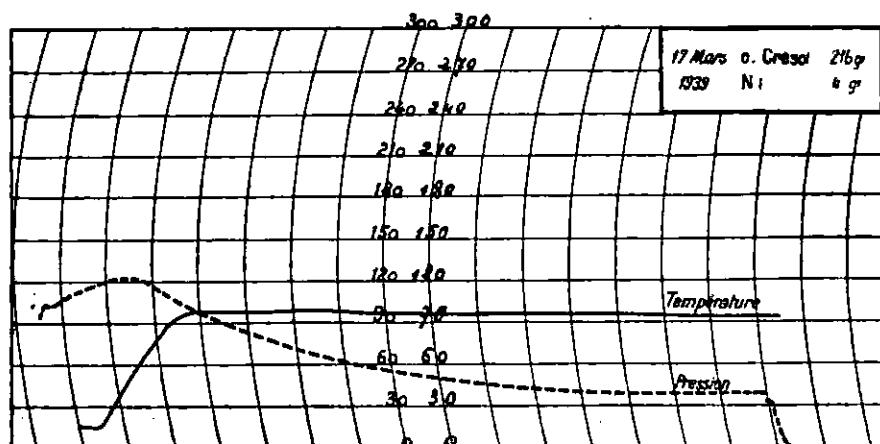


Fig. 8.
o-Crésol.

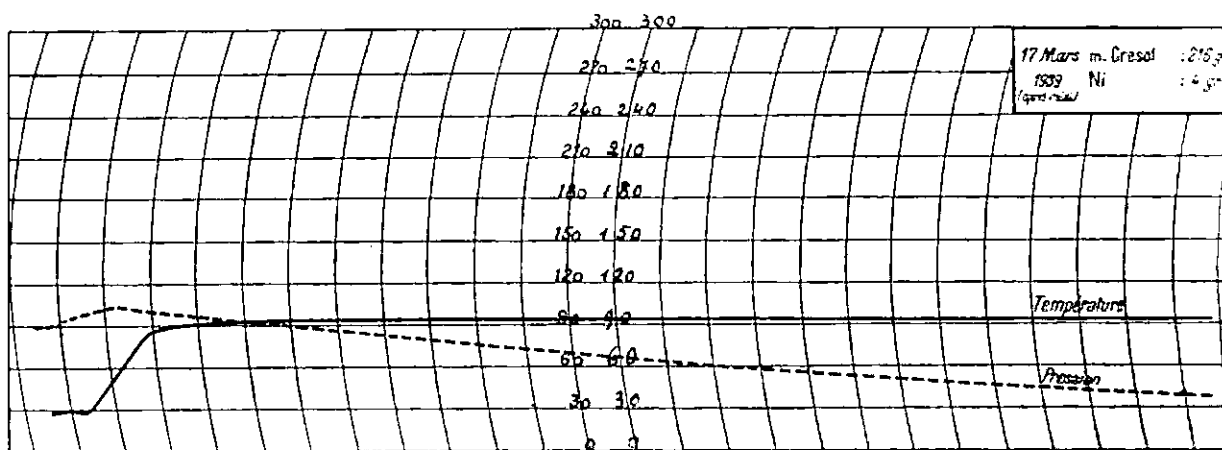


Fig. 9.
m-Crésol.

Dans les 3 cas, il semble bien qu'il se fasse un peu de déshydratation, car on obtient toujours à la distillation un peu de produit de tête passant vers 100°, sans palier défini, comme ferait l'azéotrope eau + carbure. Mais ce fait est surtout marqué dans le cas du dérivé méta.

Quoi qu'il en soit, on a obtenu ainsi le *méthyl-2-cyclohexanol*, Eb. : 169°, $n_D^{18} = 1,4650$ (d'après v. Auwers : Eb. : 167°, 4, $n_D^{13.4} = 1,466$) avec un rendement de 90 0/0, le *méthyl-3-cyclohexanol*, Eb. : 169-

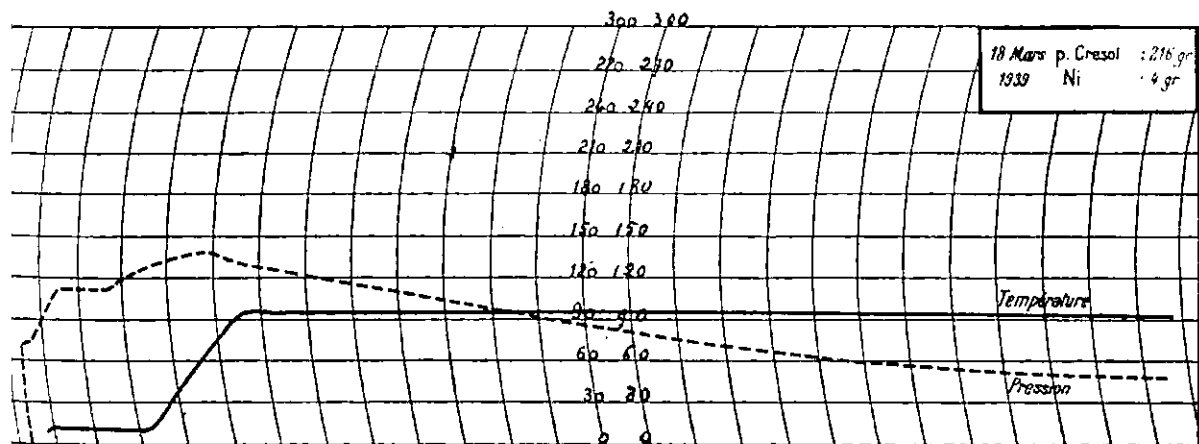
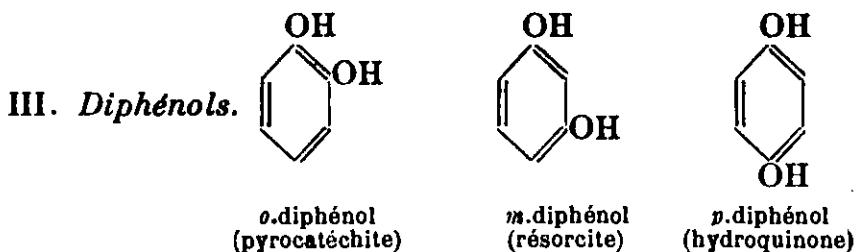


Fig. 10.

p-Crésol.

172°, $n_D^{17} = 1,4602$ (d'après Knoevenhagel, Eb.₇₆₀ : 174-175°, $n_D = 1,45895$) avec un rendement de 68 0/0 et le *méthyl-4-cyclohexanol*, Eb. : 172°, $n_D^{17.5} = 1,4595$ (d'après A. Haller : Eb.₇₆₀ : 173-173°, 5, $n_D^{30} = 1,4573$) avec un rendement de 81 0/0.



Comme deuxième substituant, considérons maintenant le cas d'un autre hydroxyle. Chaque isomère se comparera ainsi facilement soit avec le phénol monohydroxylé, soit avec les 3 crésols correspondants méthylhydroxylés.

Les trois diphénols ont été soumis à l'hydrogénation dans les mêmes conditions, à savoir : la même charge, 220 g. (2 mol.) ; la même quantité de nickel, 5 g. ; la même pression initiale, 150 kg. et *sans solvant*. Nous soulignons cette dernière circonstance, car Senderens hydrogénait ordinairement ces diphénols en solution aqueuse ou alcoolique, ses essais en l'absence de solvant ne l'ayant pas satisfait.

Les 3 courbes obtenues sont presque superposables. L'absorption commence aux environs de 90° (à noter que le diphénol-1.2 fond à 104°, le 1.3 à 118° et le 1.4 à 172°), mais est très lente. Aussi avons-nous élevé la température davantage. Or, l'ascension de température étant faite avec la même vitesse, le commencement de chute brusque, c'est-à-dire de l'hydrogénation très rapide, ne correspond

10 JUIN 1938 *Pyrocatechine* .264 gr.
Ni actif : 6 gr.

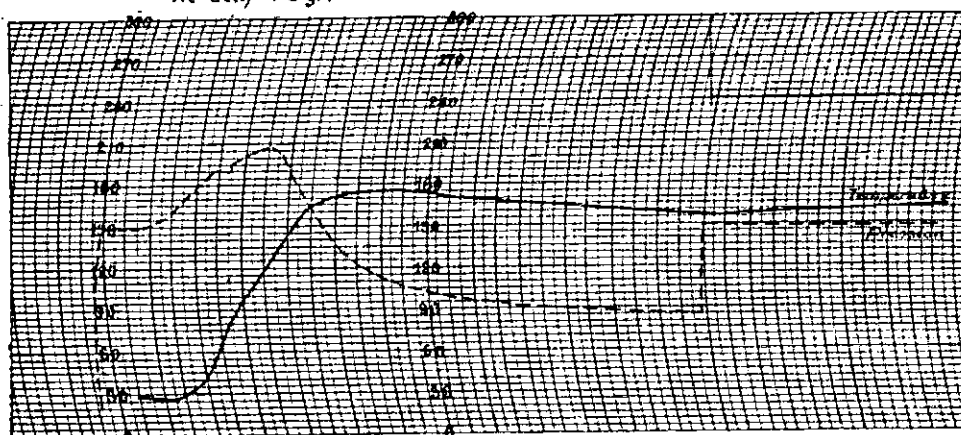


Fig. 11.
Pyrocatechine.

13 JUIN 1938 *Resorcine* : 220 gr.
Ni actif : 2 gr.

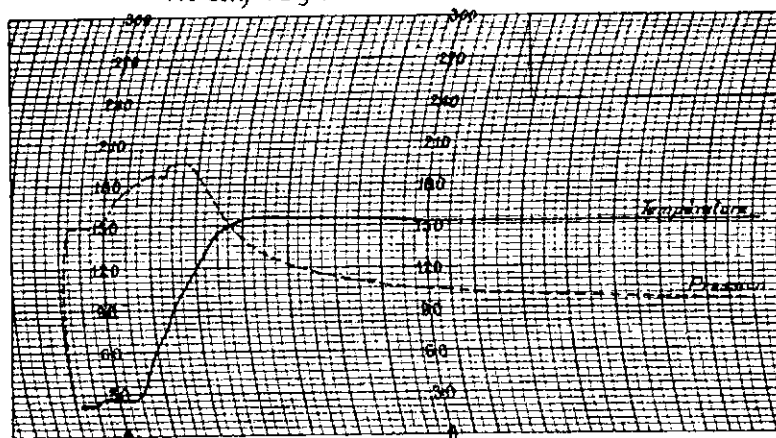


Fig. 12.
Résorcine.

20 JUIN 1938 *Hydroquinone* 220 gr.
Ni actif : 6 gr.

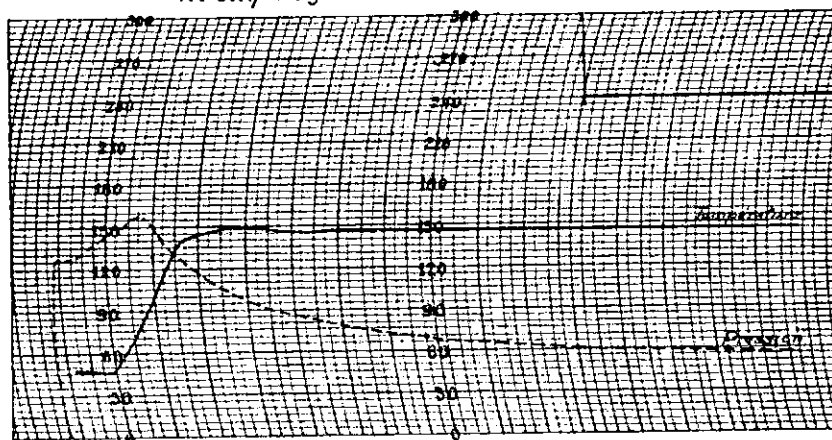


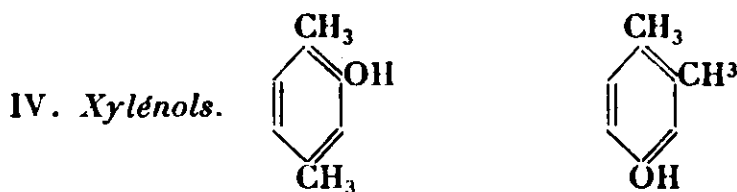
Fig. 13.
Hydroquinone.

pas au même seuil thermique. On trouve en effet 145° pour l'isomère ortho, 130° pour le méta, 125° pour le para. Dans les trois cas, l'hydrogénation est terminée après 2 heures de chauffage à 150°.

Les cyclohexanediols (mélange cis + trans) sont exempts de diphénol.

A côté de ces essais comparatifs, un essai spécial a été fait sur le diphénol-1.4 à cause de son point de fusion élevé : 172°.

On a mis en œuvre 2 molécules (220 g.) avec un nickel déjà usagé et naturellement sans aucun solvant. Or, la température croissant quasi linéairement à raison de 7°,5 par minute, on observe entre 45° et 100° de petites sinuosités sur la courbe pression qui font penser à des hydrogénations locales explosives. A partir de 100-105°, l'hydrogénation devient très rapide et absolument régulière. La température ayant été fixée à 140°, l'absorption est terminée au bout d'une heure et fournit le cyclohexanediol-1.4 pur (cis + trans), F. 104°, avec un rendement quantitatif. Comme dans le cas ci-dessous des naphthols, l'hydrogénation commence au sein du solide et s'opère totalement et rapidement, bien au-dessous du point de fusion du composé de départ.



Sur les 6 isomères possibles, deux seulement ont pu être mis en œuvre : xylénol-1.4.2 et xylénol-1.2.4. La comparaison avec les xylènes ou les crésols n'est pas très facile, étant donné que le troisième substituant, mettons l'hydroxyle, est, dans le premier, à la fois en ortho et méta, dans le second, méta et para. Il y aura interférence entre les influences de l'une ou de l'autre position et l'on ne sait d'avance laquelle sera prépondérante.

Dans les deux cas, on a opéré sur 2 molécules (244 g.). A partir du xylénol-1.4.2, il y a peut-être un début d'absorption vers 45°, mais le phénomène ne devient évident qu'à 85° ; même à 95°, l'absorption reste lente. La chute de pression est sensiblement linéaire (20 kg. en 100 minutes, c'est-à-dire $dp/dt = 0,2$). Il faut 8 heures pour finir la réaction. En somme, ce sont les propriétés d'un o-crésol, contrebalancées et affaiblies par le substituant supplémentaire en méta, ou bien celles d'un méta. améliorées par le substituant ortho.

L'hydrogénation du xylénol-1.2.4 débute bien plus lentement encore. Il n'y a même pas d'apparence d'absorption au-dessous de 85°. Enfin, à 95°, elle devient manifeste et linéaire dès le début, ce qui montre bien que la température est encore trop basse. Aussi est-elle très lente (5 kg. en 40 minutes ou $dp/dt = 0,125$). A cause de cela, il semble utile de relever la température que l'on stabilise à 120°. Alors, naturellement, la vitesse s'accélère (15 kg. en 25 minutes, $dp/dt = 0,6$) et l'hydrogénation est bientôt terminée. On peut dire

que ce sont les propriétés d'un méta-crésol encore aggravées par le substituant en para.

Dans les deux cas, on a obtenu une faible proportion de carbure (11), surtout avec le premier (1.4.2) comme le montrent à la fois et la quantité et l'indice de réfraction de ce qui a passé en tête de la distillation.

Hydrogénation du xylénol-1.4.2.

(a)	Eb. : 87° → 174°	32 g.	$n_D^{18} = 1,4065$
(b)	Eb. : 179-180°	184 g.	$n_D^{17} = 1,4610$
(c)	Eb.		n_D^{18}

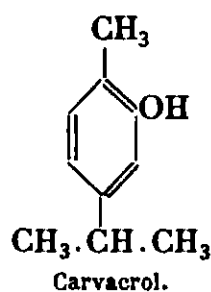
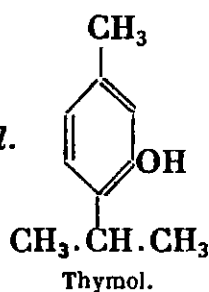
D'après Sabatier et Mailhe : Eb. : 178°,5 ; $n_D^{18} = 1,455$. Le rendement est de 75 0/0.

Hydrogénation du xylénol-1.2.4.

(a)	Eb. : 86° → 180°	17 g.	$n_D^{17} = 1,4156$
(b)	Eb. : 188°	210 g.	$n_D^{19} = 1,4638$
(c)	Eb.		n_D^{17}

D'après v. Auwers : Eb. 188-188°,5, $n_D^{19,5} = 1,460$.
Le rendement s'élève à 86 0/0.

V. *Thymol et carvacrol.*



Ces deux corps sont tout à fait comparables aux xylénols-1.4.3 et 1.4.2, sauf le remplacement du méthyle en 4 par un reste isopropyle. On aurait pu penser que, par un effet d'empêchement stérique le thymol serait plus difficile à hydrogéner que le carvacrol. En fait, c'est plutôt l'inverse qui a lieu, car le seuil est nettement plus bas pour le thymol (25° environ) que pour le carvacrol.

a) *Hydrogénation du thymol.* — Une charge de 400 g. a été additionnée de 4 g. de nickel ayant déjà servi. La pression initiale a été de 150 kg. L'absorption commence brusquement à 100°. On stabi-

(11) Notons que dans un travail tout récent A. SKITA et Werner FAUST (*Ber.*, 1939, 72, 1132) ont étudié l'hydrogénation d'un autre xylénol, le xylénol-1.3.5 ou symétrique, au moyen du nickel précipité sur kieselguhr. Sous 50 kg. à 230°, l'hydrogénation a demandé 4,5 à 5 heures. Ils ont obtenu, eux aussi, une forte proportion de carbure, le diméthyl-1.3-cyclohexane: 70 g. et seulement 50 g. de diméthylcyclohexanol-1.3, soit 28 0/0. La température élevée explique ces résultats. Notre technique est beaucoup plus avantageuse.

lise la température à 120-125°. La vitesse d'hydrogénation diminue bientôt : on arrête au bout de 10 heures.

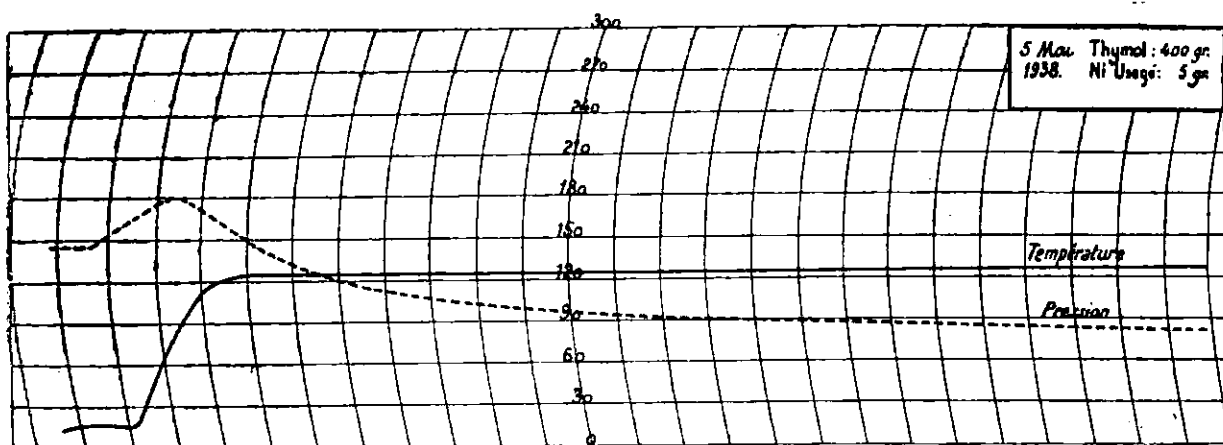


Fig. 14.
Thymol.

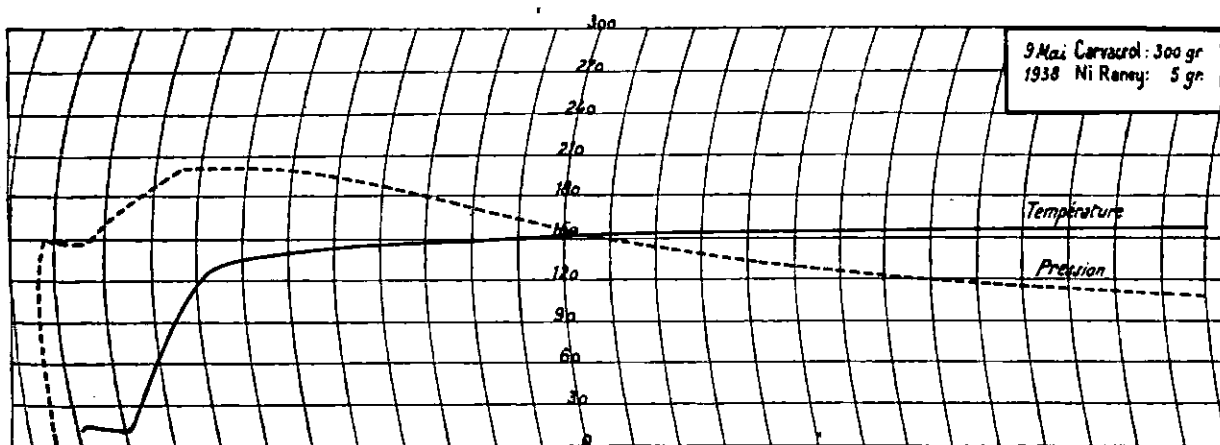


Fig. 15.
Carvacrol.

Après filtration, le liquide brut a un indice de réfraction $n_D^{16} = 1,4637$, peu inférieur à celui du produit du cœur de distillation ci-après.

Le fractionnement d'une prise d'essai de 100 g. donne :

(a)	Eb ₂₀ : < 45°	2 g.	
(b)	Eb ₁₄ : 97-08°	90 g.	$n_D^{19} = 1,4666$
(c)	Eb ₁₃ : 98° → 107°	5 g.	$n_D^{19} = 1,4702$
(d)	Résidu 3 g.		

La portion c) contient une faible proportion de thymol. Le rendement en *menthol* correspond sensiblement à 95 0/0. Ce produit, mélange inévitable d'isomères optiques, a une fine odeur de men-

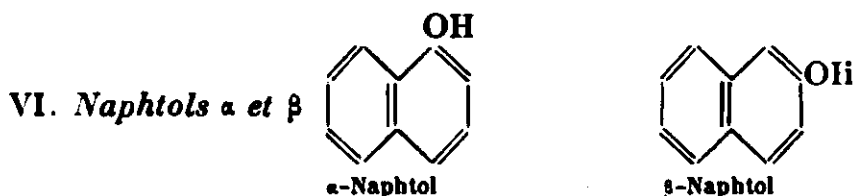
4 g. de nickel. Ce n'est qu'à 125° que l'absorption commence à se manifester. On élève donc la température à 150-155°. L'absorption assez rapide alors se ralentit après 3 heures, pour se terminer au bout de 6 heures. (Il avait fallu 10 heures pour le thymol, mais la température était de 25° plus bas, ce qui exclut toute comparaison sur ce point.)

Le produit, simplement filtré, a pour indice de réfraction $n_D^{17.5} = 1,4661$, presque identique à celui du carvomenthol ($n_D^{20} = 1,4648$ d'après Vavon) (12).

On a distillé un échantillon de 100 g. A part quelques gouttes de produit de tête, tout a passé dans l'intervalle 97-110°, sous 12 mm, et presque tout entre 100 et 104°. L'indice de réfraction était $n_D^{16} = 1,4660$ au début, $n_D^{16} = 1,4668$ au milieu et $n_D^{16} = 1,4676$ à la fin, où se manifestaient ainsi des traces de carvacrol. Un faible résidu de 4 g. donne $n_D^{18} = 1,4902$.

La portion principale était donc du *carvomenthol* à peu près pur. Rendement 96 0/0.

Remarque. — L'hydrogénation du thymol est, toutes choses égales d'ailleurs, plus facile que celle du carvacrol. On peut penser que la polarité du groupe isopropyle, moins forte que celle du reste méthyle, exerce une action paralysante moindre sur la fonction phénol voisine.



Rappelons, pour mémoire, les travaux d'Ipatieff (13) sur l'hydrogénation catalytique des naphtols, en phase liquide. La température : 230°, la durée du chauffage : 72 heures, étaient excessives. La proportion de carbure, surtout à partir de l' α -naphtol, était très élevée.

Brochet et Cornubert (14) utilisèrent des températures de l'ordre de 130-150°. Ils obtinrent les tétrahydronaphtols. Mais leur produit était un mélange de *ac*-tétrahydronaphtol : 85 0/0 et *ar*-tétrahydronaphtol : 15 0/0. Aussi gardait-il une forte odeur de phénol et abandonnait-il à la soude le second corps, le véritable phénol.

Nous ne nous arrêterons pas aux travaux de Hüchel et collaborateurs (15) si intéressants qu'ils soient en ce qui concerne la séparation des isomères, car ce serait sortir du cadre que nous nous sommes tracé.

Mais nous devons noter un travail récent de Musser et Adkins (16) surtout à cause de certains résultats qui s'écartent sensiblement des nôtres. D'après ces auteurs, en effet, dans l'hydrogénation des

(12) G. VAVON, *C. R.*, 1911, 153, 70.

(13) W. IPATIEFF, *Op. cit.*, p. 197.

(14) A. BROCHET et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 31, 1280.

(15) W. HÜCKEL, *Ber.*, 1934, 67, 135. — W. HÜCKEL et K. KUMETAT, *Ibid.*, 1890. — W. HÜCKEL, K. KUMETAT et W. PREUSS, *Ann. Chem.*, 1935, 517, 229.

(16) B. M. MUSSER et H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 664.

naphtols avec le nickel Raney, H_2 se porte exclusivement sur le noyau oxygéné dans le cas du β -naphtol, sur les 2 noyaux dans le cas de l' α -naphtol. Les rendements seraient bons, sauf pour l' α -naphtol qui n'a donné que 37 0/0 d'alcool. Pour nous, nous avons obtenu 47 0/0 à partir de α et 80 0/0 à partir de β -naphtol. Enfin, nous n'avons jamais observé l'hydrogénation du noyau non oxygéné, au moins dans les conditions où nous opérons.

Dans un travail tout récent, communiqué à la section de Bordeaux, séance du 11 mars 1939 (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1147) Truchet et Radfar, prolongeant nos conditions expérimentales, élèvent la température jusqu'à 200-210°. Ils étudient, en particulier, l'influence des solvants. Ils obtiennent toujours un mélange de *ar* et *ac* tétralols. Et comme les proportions relatives sont variables suivant le solvant employé, il faut voir là, sans doute, un effet de l'influence du milieu.

Un fait qui nous paraît nouveau, c'est que, alors que le point de fusion de α -naphtol est 93° et celui du β -naphtol 123°, nous avons vu l'hydrogénation commencer et se poursuivre, pour l'un comme pour l'autre, à 65°, c'est-à-dire au sein de la masse solide et notablement au-dessous du point de fusion.

Si on ne dépasse pas 90°, il n'y a que des quantités négligeables de décahydronaphtol. Au-dessus, la proportion augmente. Mais le fait est sans importance, car le décahydronaphtol passe, sous 20 mm., 20° plus bas que le dérivé tétrahydrogéné et se sépare sans difficulté.

Au-dessus de 120°, si on prolonge suffisamment l'action, l'hydrogénation est complète et on ne trouve plus que le dérivé décahydrogéné.

Le diagramme ci-contre, relatif à l'hydrogénation de 500 g. de β -naphtol, montre avec quelle rapidité s'accomplit la première phase, dès qu'on arrive vers 90° où il se fait une chute de 110 kg. en 4 minutes.

4 mars 1938 β -naphtol : 500 gr.
Ni : 4 gr.

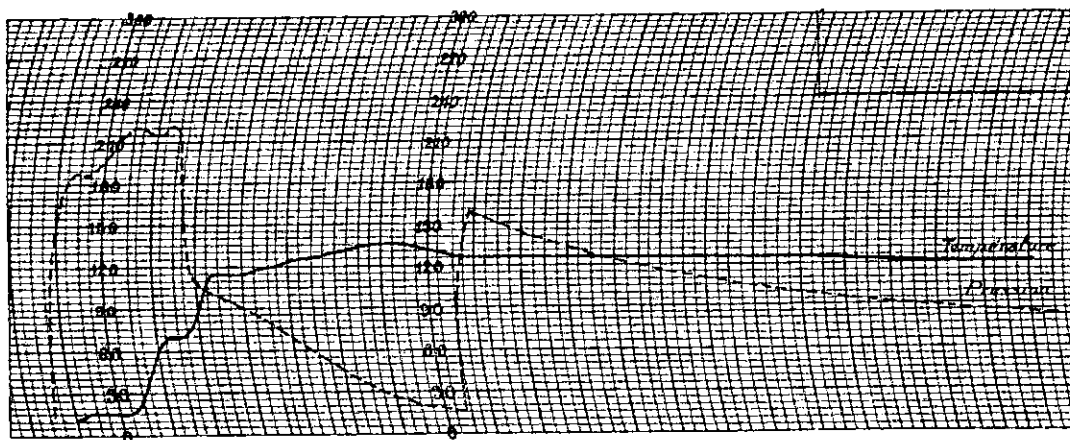


Fig. 16.

β -Naphtol.

La deuxième phase se déclanche alors, dès qu'on essaie de fixer la température vers 120-135° et chevauche en partie la première. Elle est beaucoup moins rapide : 90 kg. en 44 minutes et se prolonge en se ralentissant progressivement.

L'épuisement de la provision d'hydrogène nous a obligé à renouveler l'alimentation. Il a suffi pour cela d'ouvrir la vanne du cylindre-réservoir. Aussitôt la pression a été relevée de 15 à 140 kg. : cm² en 4 minutes, sans suspendre ni le chauffage, ni l'agitation, sans troubler, par conséquent, l'opération.

N° 34. — Hydrogénation catalytique avec enregistrement de température et pression. III. Application aux cétones intracycliques; par le Chanoine L. PALFRAY.

(21.7.1939.)

Les cétones intracycliques sont relativement faciles à hydrogéner, soit par voie chimique, soit par voie catalytique. Mais, là encore, il importait de déterminer le seuil inférieur d'hydrogénation et aussi les meilleures conditions de température et de pression, sous l'influence du seul nickel comme catalyseur. Nous n'avons cherché ni à doser ni à isoler les isomères cis et trans, ce qui n'entrait pas dans le cadre actuel de notre étude. Parmi les cétones intracycliques nous avons spécialement retenu la pulégone et le camphre à cause de leur importance prédominante.

Les cétones intracycliques sont relativement faciles à hydrogéner, soit par voie chimique, soit par voie catalytique. Mais, là encore, il importait de fixer le seuil minimum d'hydrogénation et de réaliser cette hydrogénation dans des conditions extrêmement simples et à l'aide du catalyseur le plus facile d'emploi : le nickel.

I. — Cyclopentanone.



Une charge de 168 g. (2 mol.), additionnée de 4 g. de nickel Raney a été soumise à l'action de l'hydrogène, sous une pression initiale de 35 kg.

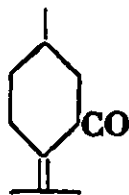
La température ayant été stabilisée à 85°, on a observé une absorption nette d'hydrogène. Cette absorption s'est accentuée à 100° et a été bientôt terminée.

L'étude du produit a montré qu'il s'était fait un peu de déshydratation. On a, en effet, isolé une première portion passant de 79° jusqu'à 133°, constituée par un mélange d'eau et de cyclopentanol.

A 135-138°, on a recueilli 123 g. de cyclopentanol présentant les constantes $n_D^{18} = 1,4535$, $d_4^{18} = 0,9450$. (D'après Wislicenus, Eb.: 139° $n_D^{13.5} = 1,456$, $d_4^{18} = 0,946$.)

II. Menthe pouliot. — Comme on le sait, la menthe pouliot fournit

Une essence à odeur peu appréciée, dont le constituant essentiel est la pulégone ou Δ^4_{10} -menthénone :



Le simple examen de la formule de structure montre qu'on peut l'hydrogéner d'abord en menthone, puis en menthol.

Nous n'avons pas cherché à isoler les formes successives, nous étant proposé de réaliser l'hydrogénation totale.

A 115°, commence l'hydrogénation rapide. Elle devient complète à 185°. Le produit final est un liquide épais, à forte odeur de menthol, très différente de l'odeur du produit initial. Une simple distillation permet d'isoler une importante fraction de menthol, qui reste liquide, étant, comme on le sait, un mélange d'isomères.

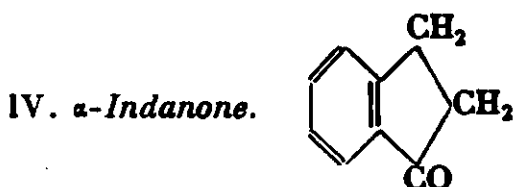
On a dosé le groupe carbonyle par oximation suivant Vandoni-Desseigne (à chaud et en présence de CO_3Ca) et la fonction hydroxyle par acétylation pyridinée (Delaby et Sabetay).

La comparaison des constantes montre toute l'étendue de la transformation subie.

	n_D^{20}	d_4^{15}	I. A.	I. E.	α_D
Produit initial.....	1,4820	0,9325	3,1	8,6	+ 14°
Produit final.....	1,4545	0,9019	1,6	0	

L'oximation avait donné 74,2 0/0 de pulégone initiale.

L'indice de saponification après acétylation du produit final, est 244 et correspond donc, à 75,8 0/0 de menthol.



L'indanone α ou benzocyclopentanone- α présente une évidente analogie de constitution avec la cyclopentanone. Elle s'apparente également avec d'autres cétones mono ou bicycliques telles que la cyclohexanone, la menthone ou le camphre.

Ne disposant que d'une quantité limitée de ce produit, nous n'avons cherché à réaliser que la première phase d'hydrogénation pour passer à l'indanol- α , réservant à une autre occasion la saturation du noyau benzénique qui conduirait à l'hexahydroindanol- α ou hydrindanol.

A cet effet, 93 g. d'indanone- α F. 41°, Eb₁₂ : 126-127°, extraits des produits de distillation du goudron de houille, ont été additionnés de 4 g. de nickel. La pression initiale d'hydrogène a été de 107 kg.

Bien que la charge soit faible, on remarque cependant nettement

des signes d'absorption vers 60°. La température ayant été fixée à 65°, l'hydrogénation se poursuit régulièrement et peut être considérée comme terminée au bout de 90 minutes.

Le liquide distille presque entièrement à 122°,5 sous 16 mm.

Par fractionnement, on isole, à température fixe, une portion principale et présentant les constantes suivantes :

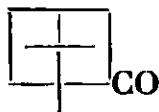
$$E_{b,6} : 122^{\circ}5 \quad d_4^{25,5} = 1,0908 \quad n_D^{25,5} = 1,5597 \quad R_D = 39,06$$

Cette portion représente 88 0/0 par rapport au produit mis en œuvre.

Mais il convient de noter que Weissgerber (1) qui a, le premier, obtenu l' α -indanol, par hydrolyse du chloro-1-indane, le décrit comme un solide F. 54°. Nous avons donc soumis notre produit à l'oxydation chromique. Nous sommes revenus à l'indanone de départ F. 41° (fusion mélangée : F. 41°). Il restera à expliquer cette divergence sur l'état physique.

Ces résultats font partie d'un travail en cours, de M. B. Kadrinoff, qui a effectué toutes les mesures.

V. Camphre.



Un autre exemple d'hydrogénation d'une cétone cyclique du type cyclopentanone nous était offert par le camphre qui doit donner ainsi les bornéols isomères. Il s'agissait de déterminer les conditions d'une réduction, par ailleurs bien connue, au moins par voie chimique.

Par voie catalytique, Ipatieff, spécialement, a fait des essais caractéristiques (2). Mais il chauffait, sous pression d'hydrogène, jusqu'à une température déterminée admise d'avance et, en somme, choisie arbitrairement. C'est ainsi que le camphre était traité sous pression initiale de 129 kg. et chauffé à 200° pendant 18 heures. Dans ces conditions, l'hydrogénation était dit-il plutôt lente « proceeds rather slowly ».

Nous allons montrer que dans des conditions de pression assez comparables, l'hydrogénation peut être totale, à des températures beaucoup plus basses, dans des temps beaucoup plus courts.

A cause de son point de fusion élevé (175°) nous avons mis le camphre (camphre du Japon) en solution dans l'alcool.

Sous une pression initiale de 70 kg., 304 g. (2 mol.) de camphre (dont $[\alpha]_D^{19} = +38^{\circ},4$ (additionnés de 4 g. de nickel Raney, ont été traités en une fois.

Dès la température de 25°, il est visible que la courbe pression ne monte pas tout à fait aussi vite que le requerrait la loi de Gay-Lussac. Si on fixe la température à 50°, l'absorption s'accroît, cependant elle est encore lente et ne dépasse pas 5 kg. en 40 mi-

(1) WEISSGERBER, *Ber.*, 1911, 44, 1436.

(2) *Loc. cit.*, p. 171-172.

antes. On élève alors la température et on la stabilise à 90°. La vitesse d'absorption devient un peu plus grande, mais il faut environ 4 heures pour noter une nouvelle chute de 25 kg. et constater que l'hydrogénation est complète.

La solution alcoolique est extraite encore tiède. Par refroidissement, une partie du produit se sépare à l'état cristallisé, le reste est précipité par addition d'eau.

L'odeur de bornéol est caractéristique. Le point de fusion est, d'emblée, F. 200-205° et le pouvoir rotatoire (1,0915 g. étendus à 10 cm³ dans l'alcool à 95°), $[\alpha]_D^{18} = -7^{\circ},19$.

Un essai d'oximation donne un résultat nul. La transformation a été quantitative.

N° 35. — Hydrogénation catalytique avec enregistrement de température et pression. IV. Application aux composées azotés ; par le chanoine L. PALFRAY.

(21.7.1939.)

Les composés azotés représentent une classe importante de composés intéressants à soumettre à l'hydrogénation catalytique. Les composés nitrés, on le sait, sont très faciles à hydrogéner. On en verra ici une confirmation très nette dans le cas du nitrobenzène. On étudiera ensuite des molécules à noyau azoté : monocycliques comme celle de la pyridine, bicycliques comme celle de la quinoléine. Dans ce cas, on pourra hydrogéner sélectivement le noyau azoté d'abord, ensuite le noyau benzénique, nettement plus résistant. On verra en outre que si l'on est obligé, par la présence d'autres fonctions, à élever notablement la température, il en résulte une coupure plus ou moins complète du groupe amino, par hydrogénolyse.

Sabatier et Sanderens avaient déjà hydrogéné divers composés azotés. C'était même là pour eux un point de raccordement tout naturel avec leurs premiers travaux sur la réduction des oxydes de l'azote, qui avait précédé celle des corps non saturés en général. Ils hydrogénèrent ainsi le nitrobenzène, l'azobenzène, la phénylhydrazine, etc. Quand ils voulurent pousser plus loin, et perhydrogéner à son tour l'aniline ou ses homologues, ils constatèrent que le phénomène devenait plus complexe. Il se faisait bien l'hexahydroamine, mais en même temps il y avait, en plus, une hydrogénolyse avec mise en liberté d'ammoniaque et formation d'anilines secondaires : phénylcyclohexylamine et même bicyclohexylamine. Des résultats analogues ont été constatés par Ipatieff, sous pression d'hydrogène. Or, même en opérant aux températures les plus basses, encore compatibles avec l'hydrogénation du noyau, nous n'avons pas réussi à éviter complètement cet inconvénient.

I. *Nitrobenzène* C₆H₅.NO₂. — La réduction du nitrobenzène est très facile. A partir d'une charge de 123 g. (1 mol.) sous une pres-

sion initiale de 90 kg., on constate qu'à la température ordinaire, l'absorption a lieu, quoique très lente. Jusqu'à 60° l'accélération n'est pas très grande. Mais à 75° elle devient très rapide. Malgré l'arrêt du chauffage, la température s'élève brusquement de 75° à 115° en 4 minutes et, dans le même temps, la pression tombe de 30 kg. puis reste constante. L'hydrogénation est terminée. Si on opérât sur de grosses quantités, il faudrait refroidir. A l'ouverture, on voit le liquide se séparer en deux couches. Par décantation, on sépare environ 40 g. d'eau. On sèche sur SO_4Na_2 la couche supérieure et distille : Eb_{760} : 180-182°, $n_D^{20} = 1,5747$. C'est de l'aniline sans traces de nitrobenzène. Le rendement est sensiblement quantitatif.

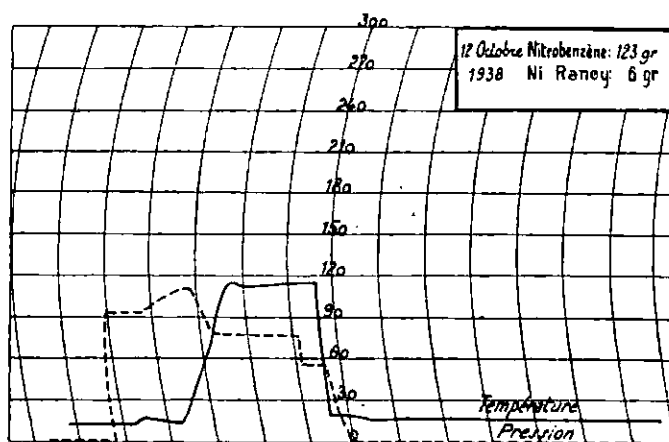


Fig.17.

Nitrobenzène.

II. *Aniline* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. — Dès 1904, comme nous l'avons dit plus haut, Sabatier et Senderens (1) avaient essayé l'hydrogénation, suivant leur méthode, de l'aniline. A 190°, ils obtinrent bien la cyclohexylamine attendue, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$, mais en même temps il se formait des produits de condensation : phényl-cyclohexylamine et dicyclohexylamine, avec mise en liberté d'ammoniac. A 270°, l'hydrogénolyse était totale, on obtenait du benzène et de l'ammoniac.

Ipatieff de son côté (2) utilisant, comme catalyseur, de l'oxyde de nickel, a fait un premier essai, sans agitation, à 230-240° sous 115-120 kg. Après 40 à 50 heures, il a obtenu un rendement de 50 0/0 en cyclohexylamine, donc bien meilleur que celui de Sabatier et Senderens. Comme sous-produits, il restait de l'aniline inchangée et de la dicyclohexylamine.

Or depuis ce temps, la cyclohexylamine a acquis une importance nouvelle, en particulier à cause de ses propriétés insecticides.

Il y avait donc lieu de chercher si on pourrait déterminer les conditions de température aptes à améliorer le rendement.

Nous avons, comme toujours, employé à cet effet le nickel Raney et élevé la température par échelons. Une charge de 200 g., additionnée de 4 g. de nickel Raney, a été soumise à une pression ini-

(1) P. SABATIER et J. B. SENDERENS, *C. R.*, 1904, 138, 457.

(2) V. IPATIEFF, *loc. cit.*, p. 348.

tlale de 76 kg. Dès la température de 80°, il semble bien qu'il y ait un peu d'absorption, mais la sensibilité de lecture du diagramme n'est pas assez grande pour permettre une mesure un peu précise. A 57°, il y a une chute voisine de 2 kg. en 16 min. A 90°, elle est d'à peine 1 kg. en 20 min. Vers 130°, elle devient uniforme et l'on note 10 kg. en 3 h. 1/2. A 150° elle devient plus rapide et s'élève à 60 kg. en 12 heures. On finit quelque temps à 160°, mais il n'y a plus d'absorption sensible.

A l'ouverture, on note une forte odeur ammoniacale, due à la cyclohexylamine.

Le fractionnement est assez laborieux à cause des entraînements mutuels. Portant sur 199 g. il permet d'isoler :

(a)	Eb ₇₆₀ : 134-137°	96 g. avec	$n_D^{20} = 1,4627$
c'est de la cyclohexylamine.			
(b)	Eb : 140-153°	30 g.	$n_D^{20} = 1,4741$
(c)	Eb : 163-166°	8 g.	$n_D^{20} = 1,5383$
(d)	Eb : 180-184°	48 g.	$n_D^{20} = 1,5745$
(e)	Eb ₇₆₀ : 131-133°	11 g.	$n_D^{20} = 1,4952$
(f)	Faible résidu.		

On peut apprécier le rendement en tenant compte des valeurs trouvées ici pour n . Pour la cyclohexylamine, Ipatieff donne $n_D^{24} = 1,4575$ (soit $n_D^{20} = 1,4600$), pour l'aniline on a $n_D^{20} = 1,5863$ et pour la dicyclohexylamine $n_D^{25} = 1,4861$ (soit $n_D^{20} = 1,4850$). Par conséquent, la fraction a) est de la cyclohexylamine à peu près pure ; la fraction b) est un mélange de cyclohexylamine et aniline à 89 0/0 de cyclohexylamine ; la fraction d) est de l'aniline presque pure et la fraction e) est surtout de la dicyclohexylamine. Le rendement en cyclohexylamine peut donc être évalué à 61 0/0. Les difficultés d'extraction ne sont pas insurmontables.

Si on porte la température à 180-185°, la proportion de dicyclohexylamine augmente et celle de la monocyclohexylamine ne représente plus que 25 0/0.

On a donc intérêt à opérer à la plus basse température possible, compatible avec l'hydrogénation du noyau.

III. — Pyridine.



Sabatier et Mailhe ont opéré l'hydrogénation de la pyridine en phase gazeuse, à 120-220° et ont observé que la pyridine restait, pour la plus grande partie, inaltérée (3).

Sugino et Mizuguti (4) ont noté que la pyridine se réduit facilement à 230° sous 100 kg., soit par Ni soit par Cu.

Il y avait donc lieu de voir ce qui se passerait en phase liquide

(3) P. SABATIER et A. MAILHE, *C. R.*, 1907, 144, 784. — G. PADOA, *R. A. L.*, 1907, [5], 16 1, 818 ; *Gazz.*, 1908, 38 I, 228.

(4) SUGINO et MIZUGUTI, *J. Chem. Soc., Japan*, 1938, 59, 867.

et sous pression, et quelles seraient les vitesses aux divers échelons de température.

Dans nos essais, nous sommes parti d'une pyridine pure, soigneusement séchée sur BaO₂ et distillant entièrement à 115° (non corr.). On a traité 2 mol. (158 g.) avec 5 g. de nickel Raney neuf, sous une pression initiale de 95 kg. La température a été élevée par paliers. On note les indications suivantes :

Température	Chute de pression/temps	dp/dt	Vitesse
40°	2 kg. en 14 min.	0,143	1
65°	2 14	0,143	1
90°	2 12	0,166	1,16
115°	5 12	0,416	2,9
130-135°	6 2	3	21

La température ayant été fixée à 145-150°, l'absorption se poursuit encore régulièrement, mais très ralentie, pendant 2 heures.

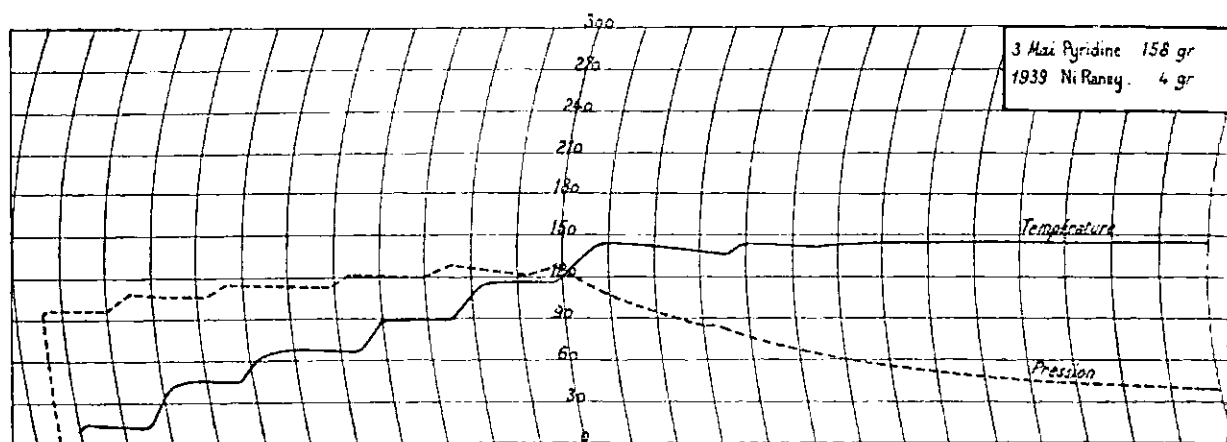


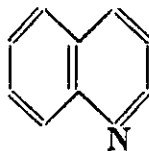
Fig. 18.
Pyridine.

A l'ouverture on perçoit une forte odeur ammoniacale. Il y a un peu d'eau, due sans doute à l'oxygène présent dans l'hydrogène à la dose de 1,5 0/0 environ.

Après séchage, on distille. Presque tout passe à 103-104°, sous la pression ordinaire. L'indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4540$ est celui de la pipéridine. On fait du reste facilement le chlorhydrate, F. 245-246°. Le rendement est de 93 0/0.

C'est la méthode de choix pour la préparation de la pipéridine.

IV. — Quinoléine.



Le seul examen de la formule de structure fait prévoir que le noyau azoté s'hydrogénera comme un noyau pyridine et que le noyau benzénique devra requérir l'emploi d'une température plus élevée.

Ipatieff (5) a fait ses essais à 240° pendant 10 heures. Il a obtenu le décahydroquinoléine; en arrêtant l'opération assez tôt, il a obtenu un mélange de décahydro et tétrahydroquinoléine.

Darzens, de son côté (6) a montré qu'avec un nickel très actif, et à une température bien réglée à 180°, on obtenait, d'après la méthode Sabatier-Senderens, un seul degré d'hydrogénation aboutissant à la tétrahydroquinoléine avec un rendement de 70 0/0, alors que Padoa et Carughi, opérant à 300°, avaient provoqué un réarrangement du noyau pyridine et abouti à des dérivés de l'indol.

Enfin, récemment, Sugino et Mizuguti (7), avec Cu comme catalyseur, ont obtenu, à 130°, la tétrahydroquinoléine, à 260°, et lentement, la décahydroquinoléine.

On va voir que nous avons pu fixer, bien plus rigoureusement, les conditions d'hydrogénation sélective qui permettent d'obtenir, à volonté, et avec des rendements qu'on peut dire quantitatifs, soit la tétrahydro, soit la décahydroquinoléine.

Nous partons d'une charge de 200 g. avec 4 g. de nickel Raney, sous une pression d'hydrogène de 130 kg. La forme de la courbe pression accuse un début d'absorption dès 35-40° et une brusque accélération à 60°. Cette accélération est telle que la température s'élève spontanément jusqu'à 85°, avec une chute de pression de 45 kg. en 12 minutes. La température étant ramenée et fixée à 65°, la réaction se poursuit plus lentement et elle est terminée au bout de 80 minutes. On distille. La totalité passe à 120-121°, sous 13 mm. avec un indice de réfraction: $n_D^{16} = 1,5951$.

On part maintenant de 200 g. de la tétrahydroquinoléine ainsi obtenue. On ajoute une très petite quantité de nickel neuf et introduit de l'hydrogène sous une pression de 115 kg.

Cette fois, c'est à 135-140° que débute l'absorption. Elle devient très nette à 170° et se poursuit régulièrement à 180°. Cependant cette seconde phase est beaucoup plus lente que la première et elle n'est pas encore complète au bout de 9 heures.

Une simple distillation permet de séparer deux portions :

$$a) \text{ Eb}_{13} : 89-90^\circ, n_D^{25} = 1,4944, d_4^{20} = 0,9310, 178 \text{ g.}$$

qui se prend en masse spontanément et fond à 26-27°, c'est la décahydroquinoléine. Rendement 90 0/0.

$$b) \text{ Eb}_{13} : 121-122, n_D^{25} = 1,5897, 17 \text{ g.}$$

C'est la tétrahydroquinoléine de départ, représentant 8 0/0, parce qu'on n'a pas eu le temps de prolonger suffisamment l'opération. On aurait pu d'ailleurs gagner du temps en élevant la température vers 200°.

(5) IPATIEFF, *loc. cit.*, p. 349.

(6) A. DARZENS, *C. R.*, 1909, 149, 1001. — Cf. PADOA et CARUGHI, *A. R. L.*, 1906 [5], 15, 113.

(7) K. SUOINO et J. MIZUGUTI, *J. Chem. Soc. Japan*, 1938, 59, 867.

On peut enfin superposer les deux phases, en allant directement à 180°. C'est ce que montre le diagramme.

C'est la méthode de choix pour l'obtention des hydroquinoléines.

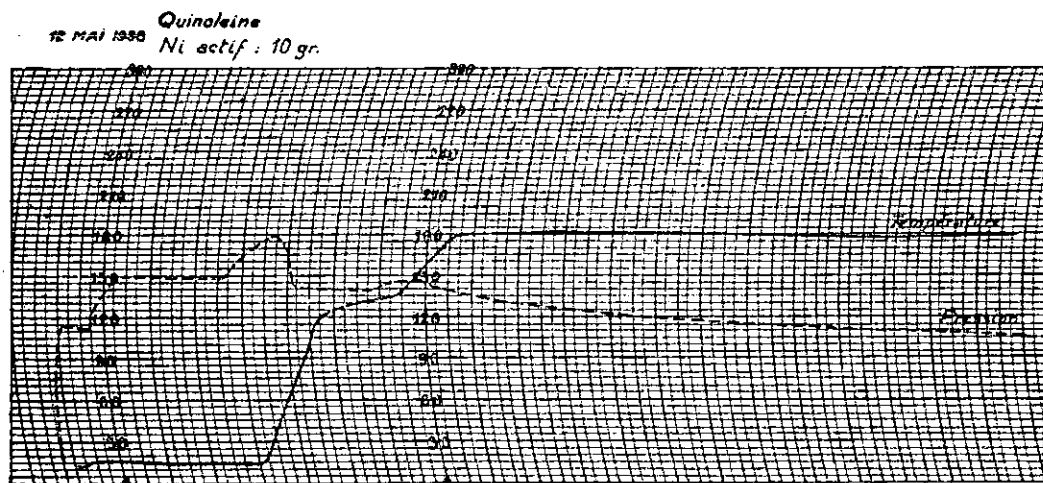


Fig. 19.
Quinoléine.

Autres molécules azotées. — A part des molécules azotées ci-dessus, mais à leur voisinage, nous mettrons, à titre d'exemple, un corps dont l'hydrogénation catalytique, sur nickel, n'a pu être effectuée sans une coupure à peu près complète du groupe amino, tant à cause de l'élévation de température nécessaire, qu'à cause, sans doute, d'une mobilité particulière, due à la structure de la molécule, qui a favorisé l'hydrogénolyse.

Diéthylamino-11-undécanoate d'éthyle $(C_2H_5)_2N \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO_2C_2H_5$. — Nous cherchions à hydrogéner la fonction ester, comme dans d'autres exemples que l'on verra plus loin.

Malheureusement, avec un corps de ce genre, nous ne disposions pas d'une masse assez grande pour distinguer une diminution de pression, due à l'absorption, de l'augmentation beaucoup plus importante, liée à l'élévation de température. Bien plus, dès qu'il y a hydrogénolyse, la molécule d'amine libérée remplace équivalentement la molécule H_2 absorbée.

On a mis en œuvre 150 g., soit environ 1/2 molécule, de l'aminogester, en présence de 10 g. de nickel Raney, sous une pression initiale de 96 kg. On a essayé de fixer un premier palier vers 240°. La variation de pression n'étant pas évidente, on a monté à 270°. Il s'est produit alors une chute de pression considérable difficile à interpréter. Finalement l'analyse du produit a montré qu'il y avait eu hydrogénolyse totale de la fonction amine, réduction partielle de la fonction ester, qui a permis de caractériser une certaine quantité d'undécanol : environ 30 0/0 et enfin une faible portion de l'amino-alcool attendu, soit moins de 1 0/0.

D'autres corps analogues sont à l'étude. Nous en rendrons compte ultérieurement.

N° 36. — Hydrogénation catalytique avec enregistrement de température et pression. V. Application aux esters et essences naturelles; par le Chanoine L. PALFRAY.

(21.7.1939.)

On revient ici sur l'hydrogénation catalytique, en présence du seul nickel, des essences naturelles, que nous avons déjà abordée au début de nos essais.

Pour mieux comprendre ce qui se passe dans le cas de ces produits complexes, on étudie d'abord l'hydrogénation de quelques esters purs.

A la lumière des faits observés, on procède ensuite à l'hydrogénation de quelques essences : Romarin et Shiu. L'observation de paliers successifs, correspondant à l'hydrogénation sélective des fonctions : liaisons éthéniques, carbonyles, esters, etc., permet de fixer les niveaux que l'on doit fixer pour apporter à ces essences le maximum d'amélioration.

Dès le début de nos essais d'hydrogénation catalytique sous pression, nous avons traité diverses essences naturelles. Notre premier objectif était de réaliser l'hydrogénation totale et de noter les modifications, survenues spécialement dans l'odeur et les constantes analytiques. Pour ne pas allonger cet exposé, nous renverrons à nos publications à ce sujet (2).

A ce moment, on avait déjà publié, tant en Allemagne qu'en Amérique, des travaux sur l'obtention directe des alcools à partir des esters. Les techniques indiquées supposaient essentiellement l'utilisation de catalyseurs complexes, Cr-Ni, en particulier.

Par ailleurs, bien avant nous, on avait eu l'occasion d'hydrogéner des esters en présence de nickel, mais on cherchait à atteindre le noyau benzénique et on n'avait jamais signalé le passage ester-alcool par cette voie.

Travaillant donc avec le nickel seul et à des températures notablement moins élevées que celles des brevets allemands ou américains, nous avons été très surpris de constater que, dans certaines essences traitées, l'indice d'ester avait diminué et l'indice d'acétyle augmenté. C'était donc une hydrogénation du type Bouveault et Blanc, obtenue dans des conditions non encore signalées.

Ayant donc mis au point notre appareillage d'enregistrement simultané et continu de la température et de la pression, remettant à plus tard l'étude détaillée des divers paliers d'hydrogénation sélective des essences, nous avons abordé le problème de l'hydrogénation catalytique de quelques esters purs, pour mieux limiter la réaction. Nous avons étudié d'abord des esters d'acides gras saturés, puis des esters non saturés.

(2) *Hydrogénation catalytiques des huiles essentielles*, L. PALFRAY et S. SABBATY, *Chimie et Industrie*, 1935. n° spécial (Congrès de Bruxelles), p. 746. — L. PALFRAY et S. SABBATY, *Hydrogénation catalytique à pression élevée. Huiles essentielles et esters*, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 682.

Laurate d'éthyle $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. — On a mis en œuvre une charge de 200 g. sous une pression initiale de 150 kg., à 12°. Jusqu'à 240°, il est impossible de dire s'il y a absorption, car, aux erreurs de lecture près, la pression est celle que requiert l'application de la loi de Gay-Lussac. Mais, la température étant fixée à 240°, on voit la pression diminuer progressivement. Au bout de 7 heures, la chute totale de pression est de 80 kg., soit 16,4 à la température initiale. Le volume occupé par le gaz étant approximativement de 2 litres, on a absorbé 1,45 mol. au lieu de 1,7.

A l'ouverture, on trouve un liquide qui, par décantation, abandonne de l'eau. De cette eau on extrait, ultérieurement, de l'alcool éthylique, identifié sous forme d'acétate d'éthyle. La masse principale, lavée, séchée et distillée sous 15 mm., nous donne d'abord, vers 80-85°, un liquide à odeur de carbure. Cette portion a été redistillée et présente les constantes : Eb_{12} : 79-81°, $n_D^{20} = 1,4232$, $d_4^{15} = 0,7679$ (3).

Une préparation récente nous a permis de pousser plus loin la purification et nous a donné. Eb_{15} : 81°, $d_4^{20} = 0,7403$, $n_D^{20} = 1,4181$ ce qui correspond rigoureusement à l'undécane.

Ce n'est pas le dodécane pour lequel on aurait : $\text{E}_{15} = 98^\circ$.

Au contraire, les constantes, ainsi que la réfraction moléculaire, correspondent exactement à l'undécane, ce qui suppose la coupure du carbone portant la fonction alcool. Ce résultat a fait entre temps l'objet d'une communication à la Société chimique (4).

Puis, la portion la plus importante passe à 131-140°, sous 9 mm. Elle se prend en masse et par simple recristallisation dans l'alcool ou l'éther de pétrole, le point de fusion se fixe à 26°. C'est de l'alcool laurique ou dodécanol pur, le rendement s'établit à 62 0/0 ce qui concorde parfaitement avec les chiffres trouvés pour l'hydrogène absorbé et montre que le nickel seul est déjà un excellent catalyseur pour la réduction des esters.

Un autre essai a été fait à une pression notablement plus basse, soit 25 kg. au départ. La température a été maintenue à 240-250°, pendant 14 heures. Or nous avons récupéré tout le laurate, sans déceler de traces d'alcool. On voit ainsi, par contraste avec ce que nous avons établi à propos de la coumarine (5), que la pression est un facteur important pour l'hydrogénation des esters.

Stéarate de butyle $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$. — Le stéarate mis en œuvre n'était pas tout à fait pur. Ceci ne saurait surprendre si on se rappelle les difficultés considérables que l'on rencontre dans la purification des esters de ces acides gras lourds. En fait, il présentait une faible acidité libre et n'était probablement pas exempt de palmitate. Nous avons passé outre, car ces impuretés n'étaient pas de nature à gêner nos résultats.

Une charge de 200 g., additionnée de 20 g. de nickel, est soumise

(3) Voir à ce sujet notre mémoire paru au *Bulletin L. PALFRAY et S. SABBTAY, Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 685.

(4) L. PALFRAY, R. GAULT et T. P. HSU, Séance de la Société chimique du 7 juin 1939. Cf. H. GAULT, L. PALFRAY et T. P. HSU, *C. R.*, 1939, 209. 999.

(5) V. p. 414.

à une pression initiale d'hydrogène de 150 kg. et portée à une température de 240-250°, pendant 4 heures. A l'ouverture, on constate que l'indice d'acide-I. A. est passé de 54 à 0 et que l'indice d'ester-I. E. est passé de 134 à 61,5.

Par fractionnement, on isole d'abord de l'alcool butylique avec de l'eau, puis une portion Eb₁₅ : 165-203°, à odeur de carbure, enfin une troisième fraction Eb₇ : 187-190°, représentant 48-50 0/0 du total, qui se prend en masse et fond à 54°, alors que la littérature donne, pour l'octadécanol F. 59-61°, Eb₁₅ : 210°, ce qui s'expliquerait par la présence d'un peu d'alcool en C₁₆.

Graisses de coco et leurs acides. — A cause de sa grosse importance industrielle, il était tout indiqué d'étudier l'hydrogénation de cette matière première, formée de glycérides d'acides saturés linéaires en C₈, C₁₀, C₁₂ (surtout), C₁₄, etc. et qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

A cet effet, une charge de 500 g. de graisses neutres a été traitée, en présence de 20 g. de nickel, sous une pression initiale de 150 kg. C'est à 210° que l'absorption d'hydrogène se manifeste. Elle est active à 240° (60 kg. en 30 m.).

Le produit étant complexe, nous n'avons pas cherché à en faire l'analyse. Mais l'indice d'acétyle démontre la présence d'alcools au taux de 50 0/0 (évalués en alcool laurique). Nous préciserons ultérieurement ces résultats.

Les acides gras libres correspondants ont été hydrogénés eux-mêmes directement et dans les mêmes conditions. Mais dans ce cas, il se forme accessoirement un savon de nickel, qui bloque le catalyseur. Cependant, si on tient compte de la quantité d'acides gras ainsi immobilisée et intégralement récupérée, la quantité d'alcool obtenue représente encore 50 0/0. Nous comptons faire un prochain essai sur les savons alcalins de ces mêmes acides.

Huile de ricin. — Comme on le sait, le constituant essentiel de l'huile de ricin est l'acide ricinoléique $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ ou octadécène-9-ol-12-oïque. On peut le comparer à l'acide oléique, dont il ne diffère que par la fonction alcool en 12.

Or, si l'on soumet l'huile de ricin à l'hydrogénation, la double liaison de l'acide ricinoléique se sature. Ce n'est plus une huile visqueuse, c'est une masse solide. Cette *huile de ricin durcie* a acquis, depuis peu, une certaine importance industrielle. Mais les échantillons que l'on trouve dans le commerce sont assez variables en qualité : leur point de fusion est bas, leur indice d'iode est loin d'être négligeable et leur indice d'acétyle est trop bas d'environ 5 0/0. Tout cela dénote une insuffisance d'hydrogénation.

Nous avons donc repris le problème. Une charge de 380 g. additionnée de 8 g. de nickel Raney a été soumise à une pression initiale d'hydrogène de 120 kg. L'absorption commence vers 40°, mais très lentement. Elle est très nette à 75° et surtout à 100°. Elle se poursuit très régulièrement à cette température. Au bout de 3 heures, elle est terminée. La masse est solide, il faut la chauffer pour la fluidifier et l'extraire. Pour la débarrasser du nickel, nous l'épuisons au benzène, dans un appareil Soxhlet.

Le produit final, obtenu avec un rendement quantitatif, se diffé-

rence nettement d'avec les produits commerciaux, ainsi qu'en témoigne la comparaison de ses constantes avec celles du meilleur échantillon que nous ayons trouvé par ailleurs :

	F.	I. I.	I. A.	I. E.
Echantillon commercial.....	72-76°	7,5	2 à 3	180
Notre produit.....	84°	0,5	3	191

Dans un autre essai, nous avons élevé la température, en vue d'atteindre, à son tour, la fonction ester.

Dans ces conditions, on distingue nettement deux phases d'absorption : la première, vers 75°, comme ci-dessus, la deuxième à 235-240°, qui n'est terminée qu'au bout de 6 à 7 heures. Nous avons mis en évidence la présence de l'octadécane-1,12. Le travail est en cours d'exécution.

Huiles essentielles. — Dans nos essais antérieurs d'hydrogénation complète à température et pression élevée, nous avons étudié les essences d'orange douce de Guinée, de bergamote, de citron, de mandarine, les terpènes d'oranges douces. Nous y avons adjoint l'étude de l'acétate de linalyle, en vue spécialement de contrôler la réalité de l'effet Bouveault et Blanc ou *hydrogénolyse*, par hydrogénation catalytique, en présence du seul nickel.

I. *Essence de romarin.* — Mais ce n'était là qu'une première ébauche. Nous devons la compléter dès que les circonstances le permettront. Or, d'un travail actuellement en cours, (en collaboration avec S. Sabetay) sur l'essence de romarin, nous pouvons, dès à présent, extraire les renseignements suivants.

Une charge de 600 g. d'essence de romarin, additionnée de 4 g. de nickel Raney, a été soumise à une pression initiale d'hydrogène de 80 kg. Dès la température de 40°, l'absorption se manifeste. On fixe la température à 65°. Au bout de 4 heures, la courbe pression reste horizontale. La chute de pression, ramenée à la température de 15°, a été de 20 kg. ce qui, étant donné le volume occupé par le liquide, correspond sensiblement à 1,5 mol. H₂. D'après l'analyse, il n'y a pas grand'chose de changé dans l'état des constituants. En particulier, la présence de liaisons éthéniques se décèle encore par la réaction de Sabetay (SbCl₃) et la coloration brun rouge est presque la même que celle qu'on obtient avec le liquide initial. Le pouvoir rotatoire a un peu baissé, l'indice d'iode également (méthode de Kauffmann) ; la teneur en fonction carbonyle (camphre) a passé de 12,1 à 9,6 0/0 (méthode de Vandoni et Desseigne). Cependant l'odeur est nettement changée et en plus fin.

Le tableau ci-dessous permet de comparer les constantes :

Produit	Coloration par Cl ₂ Sb	d_{15}^{20}	n_D^{20}	α (1 dm.)	I. A.	I. E.	I. I.	Camphre 0/0
Naturel.....	brun rouge	0,9136	1,4709	+ 4°	0	5,8	118	12,1
Hydrogéné..	brun rouge	0,9148	1,4689	+ 2°8'	0	5,8	103	9,6

Si maintenant on reprend ce même échantillon pour le traiter, dans les mêmes conditions, à 80°, on constate une nouvelle absorption d'hydrogène. A partir d'une charge de 1100 g. il se fait une chute de pression de 55 kg. en 6 heures.

II. *Essence de Shiu*. — L'essence de Shiu, d'autre part, a été l'objet d'une série systématique d'essais d'hydrogénation de plus en plus poussée.

Cette essence, d'origine japonaise, doit son importance à sa richesse en linalol. L'essence totale, par ailleurs, n'est pas très estimée et son nom japonais de *Kusaabura* signifie « l'essence qui sent mauvais ». D'après les résultats obtenus, on verra que l'hydrogénation, convenablement conduite, semble très apte à l'améliorer.

Après une première opération d'exploration qui devait nous renseigner sur les niveaux successifs où l'hydrogénation se manifesterait, nous avons fait plusieurs essais systématiques à des températures déterminées, à savoir : 22°, 38°, 65°, 145°, 240°.

A l'origine, comme après chaque étape, nous avons mesuré les constantes, afin de suivre les transformations résultant de l'hydrogénation plus ou moins complète des liaisons non saturées : éthéniques, carbonylées, carboxyliques, suivant la nature des composants de l'essence où Keimazu (d'après Gildemeister et Hoffmann : *Die ätherischen Oele*, III, Auflage, II Band, 1939, p. 694) reconnaît : aldéhyde formique, *d*- α -pinène, cinéol, dipentène, linalol, *d*-camphre, eugénol, safrol.

Un tableau d'ensemble permettra de suivre la variation des constantes en fonction du degré d'hydrogénation. A 95°, en particulier, on verra que le pouvoir rotatoire est devenu presque nul. L'indice d'iode I. I est tombé de 321 à 1,33 ce qui indique la saturation à peu près complète des liaisons éthéniques. Enfin, à 240°, l'indice de saponification après formylation I. E. est tombé de 265 à 14 ; l'indice de carbonyle, qui correspondait à 12 0/0 de camphre à l'origine, est maintenant nul, la densité, l'indice de réfraction, la viscosité ont baissé considérablement, ce qui indique qu'il n'y a plus pour ainsi dire que des carbures saturés : l'hydrogénation est complète.

Un point de vue intéressant, puisqu'il s'agit d'une huile essentielle, c'est celui des transformations de l'odeur.

Essence de Shiu initiale.....	Odeur typique
— hydrogénée à 22°...	— nettement affinée
— — 38°...	— beaucoup plus affinée
— — 65°...	— optimum
— — 145°...	— légèrement menthée
— — 240°...	— de carbure.

Tableau des constantes comparées :

Produit	d_4^{15}	π_D^{20}	D tube de 10	Visco- sité rela- tive	1. 1.	I. A.	I. E.	I. E. après formyla- tion	Linalol 0/0	Camphre 0/0
Primitif.....	0,8746	1,4620	— 11°20'	1	321	1,10	0	265	84	12
Hydrogéné à 22°	0,8745	1,4600	— 9°50'	1,02	261	1,10	0	270	86	12
— 38°	0,8664	1,4520	+ 0°9'	1,32	150	1,10	0	278	89	9
— 65°	0,8635	1,4485	+ 0°14'	1,34	1,33	1,10	0	272	87	4,5
— 145°	0,8465	1,4352	0	1,60	0,10	1,10	0	269	86	0
— 240°	0,7498	1,4145	0	0,60	0,02	1,10	0	14	4,2	0

En résumé, par hydrogénation sélective, on modifie notablement l'odeur de l'essence de Shiu et de l'essence qui sent mauvais on fait une essence nouvelle, d'une valeur bien supérieure. Et cette application est généralisable.

A 145°, le linalol est transformé en un diméthyl-octanol tout à fait pur et c'est vraisemblablement là la manière la plus économique de préparation de cet intéressant dérivé (1).

Conclusions générales.

Nous limitant ici à l'hydrogénation catalytique par le seul nickel Raney si facile à préparer, sous pression, avec agitation externe, nous avons pu préciser, avec plus de rigueur qu'auparavant, certaines conditions d'où dépend une meilleure utilisation de la méthode.

1° Grâce à notre appareillage nous pouvons, non seulement régler la pression initiale au niveau convenable, mais encore, par le jeu d'une simple vanne, réintroduire de l'hydrogène autant de fois qu'il est nécessaire sans interrompre ni le chauffage, ni l'agitation, la pression pouvant aller jusqu'à 300 kg. la température jusqu'à 300° ;

2° Par l'enregistrement simultané et continu de la température et de la pression, nous pouvons voir à quel niveau thermique a lieu l'absorption d'hydrogène et distinguer les divers niveaux, quand il y en a plusieurs ;

3° Eu fixant la température à un palier donné, l'allure de la courbe pression permet de déterminer le seuil et de mesurer la vitesse d'hydrogénation, ce qui est le point de départ des hydrogénations vraiment sélectives. Pour la même raison si, la température étant constante, la courbe pression devient horizontale, on est averti, sans ambiguïté, que la réaction est terminée ;

4° Par la comparaison des diagrammes, on peut déterminer l'influence des substituants suivant leur nature, leur nombre, leur position relative, sur le squelette fondamental : benzène, toluène, xylène, benzène, phénol, crésols, xylénols, thymol et carvacrol, etc., benzène, naphthalène, naphtols, etc., benzène, pyridine, quino-
léine, etc. ;

5° Le diagramme pression-température nous a permis de montrer qu'il n'était pas, dans le cas général, nécessaire ou même utile, de recourir aux températures élevées, relatées par Ipatieff, ou même celles de Sabatier-Sendérens et que les molécules cycliques en particulier, telles que la pyridine, la quino-
léine, le naphthalène, les naphtols et surtout le benzène, fixaient déjà l'hydrogène à des températures beaucoup plus basses qu'on ne croyait jusqu'ici. Même l'hydrogénation peut commencer dans la masse solide, bien au-dessous du point de fusion, comme nous l'avons montré pour les naphtols ;

6° Cette technique, appliquée à une échelle semi-industrielle,

(1) On trouvera une étude complète de l'hydrogénation du Shiu dans un mémoire en voie de publication.

permet de traiter des masses relativement importantes, et d'en déduire les conditions d'un traitement industriel, soit pour la préparation de matières premières, soit pour la transformation de produits naturels de grosse consommation ;

7°. Grâce à la détermination précise des conditions de l'hydrogénation, les rendements sont en général très élevés.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Institut catholique de Paris.

N° 37. — Hydrogénation sélective sous pression réduite des huiles de poissons : I. Huiles de poissons d'Indochine et de sardines du Maroc ; par R. ESCOURROU et S. LUSTYGER.

(24.7.1939.)

Nous avons appliqué l'hydrogénation sélective sous pression réduite, au cas plus complexe des huiles de poissons et de leurs acides gras.

Nous avons suivi la fixation d'hydrogène par des mesures d'indices d'iode et de sulfocyanogène, et nous avons opéré comparativement à la pression ordinaire.

L'apparition, dans le vide, de « seuils d'hydrogénation » qui obligent à faire varier le vide et à le diminuer pour pouvoir franchir certains stades, est caractéristique d'une sélectivité très marquée.

Les variations d'indices de réfraction (avec passage par des maximums) sont, ici, plus notables que dans le cas des huiles végétales.

Nous n'avons fait que mentionner quelques essais de pyrolyse dans le vide, ces derniers étant continués.

La composition des huiles de poissons et, notamment, de sardines du Japon, a fait l'objet, ces dernières années, d'un certain nombre de travaux et, particulièrement, l'examen de leur transformation par fixation d'hydrogène, laquelle présente beaucoup d'intérêt puisque c'est encore le moyen le plus efficace, aujourd'hui, pour rendre ces huiles utilisables.

En pratique, ces huiles de poissons sont hydrogénées, le plus souvent, sous pression et, parfois, à la pression normale. Ainsi, par exemple, à la Sandar Fabrikker A/S. de Sandefjord (Norvège), on durcit industriellement l'huile de baleine mélangée à 10 0/0 d'huile de hareng, sous 1,6 à 1,7 atmosphère et sur 10 tonnes à la fois.

Il nous a paru utile d'entreprendre l'étude de l'hydrogénation des huiles de sardines du Maroc et des poissons d'Indochine précisément au moment où on tend, de plus en plus, à mettre en valeur les inépuisables ressources de notre domaine colonial, ces hydrogénations sélectives sous pression réduite faisant suite, d'ailleurs, aux recherches récentes, dans les mêmes conditions, de l'un d'entre

nons (1) sur des huiles végétales de coprah, d'arachide et d'olive.

On savait, déjà, qu'il était possible de mettre en évidence la sélectivité de la fixation d'hydrogène, en présence de nickel, sur les huiles de poissons et d'animaux marins, en opérant avec des catalyseurs « atténués » et en faible proportion. Il suffit, à ce sujet, de se reporter aux travaux de Ubbelohde et Svanoe (2), de Richardson, Knuth et Milligan (3), à ceux plus récents de Charnley (4) sur les huiles de pilchard, ainsi que de Belopolskii et Maksimow (5), de Takano et Kumeno (6) sur les huiles de poissons blancs et de sardines du Japon, et de Torbjorn Petersen (7) sur les huiles de baleine et de hareng,

Toyama et Tsuchiya (8), ont caractérisé les acides ci-dessous dans les acides gras de l'huile de sardines du Japon : $C_{22}H_{32}O_2$ (ac. docosahexénoïque, (6=), $C_{24}H_{40}O_2$ (4=), tandis que de leur côté, B. Brown et D. Beal (9) mettaient en évidence dans ces mêmes huiles de poissons, en dehors des acides myristique et palmitique, la présence d'acide hexadécatriénoïque $C_{16}H_{26}O_2$, (3=), d'acide clupanodonique (octodécantétranoïque) $C_{18}H_{28}O_2$ (4=), d'ac. arachidonique $C_{20}H_{32}O_2$ (4=), d'acides eicosapenténoïque $C_{20}H_{30}O_2$, (5=) et docosapenténoïque $C_{22}H_{34}O_2$, (5=).

On a, ainsi, une idée de la complexité du mélange; étant donné la variété des glycérides d'acides gras formant la base de ces huiles, et leur degré très variable d'insaturation, les processus pour établir et suivre la fixation sélective d'hydrogène sont ici autrement plus compliqués que dans le cas des huiles végétales.

Kaufmann et Brocke (10), Brocke (11), et surtout Petersen, ont pu faire des déductions très intéressantes concernant la teneur en acides fortement insaturés d'une huile de poissons; ils ont utilisé, à cet effet, l'indice de sulfocyanogène mis au point précédemment par Kaufmann et Hansen Schmidt (12) dans les cas simples des mélanges de glycérides d'acides linoléique et oléique des huiles végétales.

Il a été, de la sorte, établi que l'indice de sulfocyanogène n'accu-

(1) R. ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1184; 1939, 6, 191 et 360, et R. ESCOURROU et P. SAVARY, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 6, ., .

(2) UBBELOHDE et S. SVANÖE, *Z. angew. Chem.*, 1919, 32, 1, 257.

(3) RICHARDSON, KNUTH et MILLIGAN, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1925, 17, 80.

(4) CHARNLEY, *Progress Reports Pacific fisheries experimental station, Prince Rupert, B. C.*, 19, p. 7.

(5) BELOPOLSKII et MAKSIMOW, *Bull. Pacific Sciences Inst. fisheries*, 1934, 7, 107.

(6) TAKANO et KUMENO, *J. Soc. Chim. Ind. Japan*, 1936, 38, 302, 662 et 262 B.

(7) TOREJORN PETERSEN *Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo*, 1938, p. 31.

(8) TOYAMA et TSUCHIYA, *Fettchem. Umschau*, 1929, 36, 49, et *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1935, 10, 539 et 543.

(9) BROWN et BEAL, *Am. Chem. Soc.*, 1923, 46, 1289.

(10) KAUFMANN et BROCKE, *Arch. d. Pharm.*, 1929, 267, 229.

(11) BROCKE, *Studien auf dem Fettgebiet*, H. P. Kaufmann, Berlin, 1935.

(12) KAUFMANN et HANSEN-SCHMIDT, *Ber.*, 1927, 60, 50.

sait pas de variations très notables dans l'hydrogénation sélective des huiles de poissons, tant qu'il était possible de former des polybromures insolubles dans l'éther, ces derniers étant caractéristiques de la présence d'acides, notamment en C_{20} , C_{22} , C_{24} , possédant au moins 4 doubles liaisons.

A la pression normale, la sélectivité de l'hydrogénation n'avait pu être démontrée qu'avec l'emploi de catalyseurs usagés, en faible proportion. Au contraire, avec un nickel frais, les transitions ne sont déjà plus marquées.

Alors que dans les huiles végétales, c'est l'acide linoléique qui est réduit tout d'abord en oléique, dans les huiles de poissons Ubbelohde et Schönfeld (13) prétendent que l'acide clupanodonique, avec un catalyseur de faible activité, tendrait à donner immédiatement du linoléique par saturation de 2 doubles liaisons, et aussitôt après, il se formerait du palmitique et stéarique.

En réalité, ces résultats ont été contestés par Takano (14) qui, en hydrogénant le clupanodonate de méthyle, a montré que l'acide clupanodonique (4 doubles liaisons) n'était pas réduit directement en linoléique (2 doubles liaisons), mais qu'on passait par le terme intermédiaire (3 doubles liaisons), et il en serait de même avec les glycérides d'acides contenant 5 doubles liaisons et plus.

Ce serait bien les acides les plus insaturés qui seraient, en tout premier lieu, hydrogénés, puisqu'il y a diminution du pourcentage de brome dans les polybromures insolubles dans l'éther [dosés selon la technique de Kimura (15)].

En pratique, il n'en est que très partiellement ainsi, et de l'huile de poissons ou d'animaux marins durcie dans l'industrie avec précautions, même jusqu'à un point de fusion élevé (indice d'iode égal à 57), contient encore des quantités appréciables d'acides à deux et plusieurs doubles liaisons, et cela explique les accidents constatés, parfois, par la réapparition de l'odeur *sui generis* que certaines de ces huiles hydrogénées sont susceptibles d'accuser avec le temps.

Aussi, avons nous là un vaste champ d'étude pour mettre à profit les avantages de notre méthode d'hydrogénation sélective sous pression réduite, son emploi nous ayant paru ici tout indiqué pour essayer de se débarrasser intégralement des glycérides de certains acides les plus insaturés, qui sont la cause de l'odeur et de l'altérabilité de ces huiles, tout en formant et conservant le maximum de linolénique et de linoléique dont on connaît tout l'intérêt.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les techniques jusqu'à présent employées, peuvent se ramener à :

1° Suspension du catalyseur dans l'huile avec passage d'hydrogène (Normann).

(13) SCHÖNFELD, Die Hydrierung der Fette, J. Springer, Berlin, 1932, p. 95.

(14) TAKANO, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1935, 38, 302, 652.

(15) W. KIMURA, Fettchem. Umsch., 1935, 42, 78, 80.

2° Dispersion du catalyseur sur une grande surface arrosée par l'huile en couche mince, le tout dans une atmosphère d'hydrogène (Erdmann).

3° Pulvérisation, au sein de l'hydrogène, de l'huile contenant le catalyseur en suspension (Wilbuchewitsch).

Mais, ces variantes procèdent, dans tous les cas, à la pression ordinaire ou sous plusieurs atmosphères.

Suivant que l'on voulait peu ou beaucoup de glycérides stéariques dans le mélange, on n'utilisait pour faire varier la sélectivité que l'élévation de température, la fatigue du catalyseur et sa proportion, ainsi que le brassage variable, et on conçoit que, dans ces conditions, on ne pouvait guère se contenter que d'une vague approximation. Nous allons voir qu'il n'en est pas de même eu opérant sous des vides plus ou moins poussés.

Mode opératoire. — Nous avons réalisé nos essais dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux, l'arrivée de l'hydrogène se faisant au sein de la masse par un tube effilé (pression ordinaire) ou capillaire (pression réduite). Le catalyseur était maintenu en suspension par le barbotage du gaz. Notons, toutefois, qu'étant donné la tendance du nickel à se déposer, cette agitation n'est pas très efficace et cela explique, en partie, la longueur de nos hydrogénations. Mais tous les essais ayant été réalisés de façon analogue, les résultats sont comparables entre eux.

Nous avons opéré, généralement, sur 75 g. d'huile ou d'acides gras additionnés de 7,5 cm³ d'une suspension de Ni de Raney à 90 0/0 dans un mélange alcool/éther que l'on chassait par chauffage avant de commencer l'hydrogénation.

Signalons, en passant, que le liquide condensé (alcool/éther et produits entraînés) a une odeur très nette et agréable de cuir de Russie. Il y a là une indication intéressante pour isoler cet élément odorant, afin de communiquer cette odeur spéciale à des peaux sans avoir à les traiter par l'huile.

Nous nous sommes placés en phase liquide, mais pour les acides gras de l'huile d'Indochine nous avons opéré, également, en phase gazeuse, sur le platine et dans le vide, avec l'appareil précédemment décrit par l'un de nous (*loc. cit.*).

La marche de l'hydrogénation était déterminée par l'examen de prises d'essais périodiques, dont on séparait le catalyseur par filtration effectuée assez rapidement, mais sans opérer, pourtant, en atmosphère d'azote, bien que cette dernière technique permette une plus grande précision.

i° HUILE DE POISSONS D'INDOCHINE (*).

Huile initiale colorée en brun rouge. Odeur caractéristique désagréable de poissons. Peu siccative, la pellicule formée à l'air restant toujours gluante.

(*) Toutes ces huiles de poissons nous ont été gracieusement fournies par les Etablissements SANOVINETTI que nous sommes heureux de remercier ici.

Nous avons déterminé les caractéristiques ci-dessous :

$d_4^{15} = 0,9194$	$n_D^{54} = 1,3564$	Acidité = 4,75 0/0
Indice d'iode = 145,6	Indice de saponification = 196,7	
Indice de Hehnér = 95,2 0/0	Indice de sulfocyanogène = 80,0	

A. — HYDROGÉNATION DE L'HUILE.

1° Dans le vide, $T = 170^\circ$

Sous un vide d'environ 60 m/m., l'hydrogénation, comme on le voit sur la figure 1, est, au début, presque aussi rapide qu'à la p. ordinaire.

Une différence sensible d'allure ne se manifeste qu'à partir de l'indice d'iode 115, ce qui permet de supposer que la majeure partie des acides les plus insaturés ont, alors, été partiellement hydrogénés.

L'indice de sulfocyanogène qui était de 80,0 au début de l'hydrogénation dans le vide, est encore de 79,2 à la fin de l'opération au bout de 24 heures, ce qui est un critère de sélectivité.

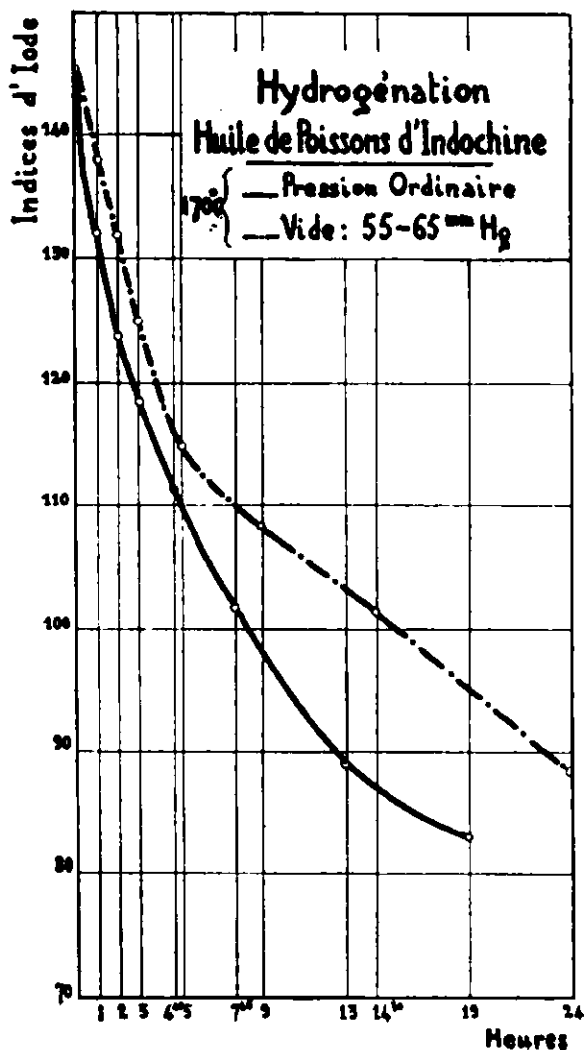


Fig. 1.

2° A la pression ordinaire, $T=170^{\circ}$.

Ce même indice de sulfocyanogène est passé à 76,2 après 19 h. d'hydrogénation. La courbe descend régulièrement sans laisser apparaître le même changement d'orientation que précédemment.

B. — HYDROGÉNATION DES ACIDES GRAS.

Sur ceux-ci, préparés par la méthode de Dalican à partir de l'huile, nous avons trouvé :

$$d_4^{15} = 0,8994 \quad n_D^{20} = 1,4569$$

$$\text{Indice d'iode} = 141,8 \quad \text{Indice de sulfocyanogène} = 80,2$$

Ils distillent entre $217-270^{\circ}$ C. sous 18 mm., sans résidu important. Après distillation :

$$d_4^{15} = 0,8898 \quad n_D^{20} = 1,4551$$

$$\text{Indice d'iode} = 140,4 \quad \text{Indice de saponification} = 200,8$$

1° Dans le vide, $T=170^{\circ}$.

La courbe (fig. 2) présente la même allure que pour l'huile, la

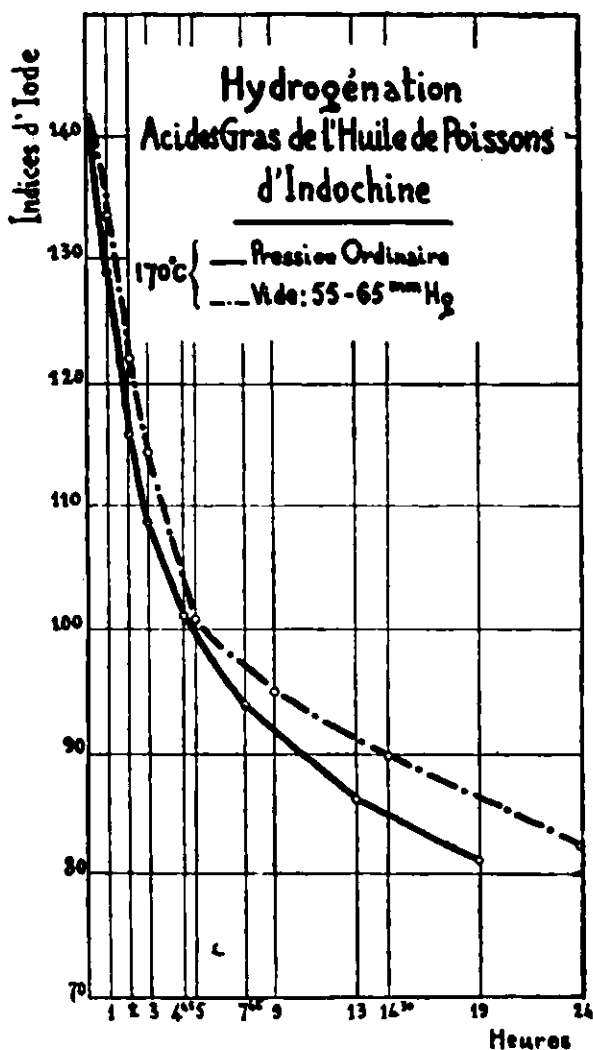


Fig. 2.

fixation d'hydrogène étant, en outre, sensiblement aussi rapide dans le vide qu'à la pression ordinaire jusqu'à l'indice d'iode voisin de 100; en-dessous, on constate un ralentissement très net dans le vide.

2° *A la pression ordinaire, $T = 170^\circ$.*

Aucune caractéristique particulière dans la courbe d'hydrogénation.

Indices de réfraction des produits partiellement hydrogénés.

Aux points d'arrêt de chacune des courbes, nous avons trouvé sur les produits correspondants :

Huile hydrogénée	{	sous p. ordinaire, $n_D^{25} = 1,4094$
	{	sous 55-65 mm., $n_D^{25} = 1,4029$
Acides gras hydrogénés	{	sous p. ordinaire, $n_D^{25} = 1,4404$ ($d_4^{16} = 0,8604$)
	{	sous 55-65 mm., $n_D^{25} = 1,4412$ ($d_4^{16} = 0,8650$)

3° *Sur le platine : dans le vide, 60 m/m. Hg. $T = 300-310^\circ$.*

Dans ces conditions, nous nous trouvons, cette fois, en phase gazeuse. Le platine était monté sur ponce très finement granulée; nous avons opéré sur les acides gras préalablement distillés ($I = 146,4$).

Après un seul passage, l'indice d'iode était descendu à 81,3. L'hydrogénation est beaucoup plus active que précédemment sur le nickel de Raney (en milieu liquide); néanmoins, l'odeur du produit décèle une très légère pyrogénation à la température indiquée.

Pyrolyse dans le vide, sur le platine.

Il nous a paru intéressant de voir le comportement de l'huile de poissons d'Indochine et de ces acides gras à haute température, vers 600° , en présence d'hydrogène.

Rappelons que la décomposition catalytique des huiles de poissons a déjà été étudiée par Mailhe (16), par Kobayashi (17) et par Gallo et Corelli (18) et Mellis (19), mais d'une façon différente, sur cuivre, alumine, magnésie, kaolin, argiles.

En opérant sur ponce platinée, sous pression réduite et en atmosphère hydrogénante, nous avons obtenu, sous 80-90 m/m. Hg. et vers $550-650^\circ$:

1° *Avec l'huile* : un produit brun foncé à odeur empyreumatique

(16) A. MAILHE, C. R., 1921, 173, 358 et 658; Bull. Soc. Chim., 1922, 31, 667 et 679 et Chaleur et Industrie, 1922, 3, 1144 et 1292.

(17) K. KOBAYASHI, J. Chem. Ind. Japan, 1921, 24, 1.

(18) G. GALLO et R. CORELLI, Atti Congr. naz. chim. appl. 1923, p. 257.

(19) B. MELLIS, Atti Congr. naz. chim. appl., 1924, p. 238.

et phénolique très forte; réaction acide (acidité = 2,2 0/0); indice d'iode = 103,2,

En distillant ce liquide à la pression ordinaire, on recueille une faible portion entre 90-160° et, dans le ballon, le résidu se prend en masse au refroidissement; nous l'avons fractionné sous vide : les 4/5° passent de 80 à 260° sous 20 m/m. (produit solide à partir de 218° et, notamment, fraction 218-220°). On a, ainsi, des hydrocarbures peu colorés et des acides gras résultant des scissions.

En réalisant la pyrolyse sous vide, l'égrénement de la molécule est bien moins poussé, et on ne constate pas la formation de fumées blanches indice d'une décomposition profonde. Ces essais que nous poursuivons feront l'objet d'un nouveau travail détaillé, et nous ne les indiquons ici que pour mémoire.

2° Avec les acides gras : on a, dans les mêmes conditions, un liquide brun, d'indice d'iode = 102,1 dont nous avons séparé différentes fractions par distillation entre 65 et 305°, sous 20 m/m. Il n'y a pas de résidu appréciable et la majeure partie passe entre 210-220° (tandis que l'acide gras initial distillait entre 217-270°, sous 18 m/m.). L'identification de ces fractions sera donnée ultérieurement. Notons que le dégagement de produits gazeux (baisse manométrique) est beaucoup moins accusé avec les acides gras que dans le cas de l'huile.

II°. — HUILE DE SARDINES DU MAROC.

Jusqu'à présent, on n'avait guère examiné que les huiles de sardines du Japon, et nous pensons être les premiers à avoir étudié l'hydrogénation de celles du Maroc (*).

Celles-ci sont fabriquées principalement à Fédalha, centre de pêche important à proximité de Casablanca. On utilise simplement les têtes et les déchets de sardines, sous-produits de l'industrie des conserves (alors qu'au Japon, on prend les poissons entiers). On fait cuire ces déchets à la vapeur. On les soumet, ensuite, à une forte pression, et il s'en écoule un mélange d'eau et d'huile de teinte jaune rougeâtre, que l'on sépare par simple décantation.

Quant au résidu, séché et pulvérisé, il est vendu comme engrais azoté et phosphoré, sous le nom de guano de poisson.

Nous nous sommes servis, ici, successivement de deux qualités :

Echantillon n° 1. — Huile datant de 8 à 10 mois (et pouvant contenir un peu de thon). Nous avons déterminé :

$d_{4}^{20} = 0,9150$	$n_D^{20} = 1,4872$	$n_D^{54} = 1,4889$	Acidité = 4,3 0/0
Indice d'iode = 184,4	Indice de saponification = 190		
Humidité = 0,23 0/0	Insaponifiable = 0,57 0/0		

Après 5 à 6 mois de conservation dans un bidon entamé, cette huile n'accusait plus, au moment des essais, qu'un indice d'iode

(*) On exportait du Maroc, en 1938, 140.000 quintaux de cette huile, et une bonne partie n'est pas encore récupérée. Avec 39 usines actuellement, ce pays ne tardera pas à rejoindre la production du Portugal et à prendre le premier rang en Europe.

égal à 160,2 (indice de sulfocyanogène = 91,6). Cela caractérise une assez grande oxydabilité, confirmée en exposant, pendant 3 semaines, un petit échantillon à l'air et au soleil : son indice d'iode passa, alors, de 160,2 à 142.

Une partie de nos essais ont donc été faits avec une huile partiellement oxydée.

Echantillon n° 2. — Huile fraîchement préparée, spécialement pour nous, et garantie à base de sardines uniquement :

$$\begin{array}{lll} d_4^{20} = 0,9326 & n_D^{20} = 1,4675 & \text{Acidité} = 7,6 \text{ 0/0} \\ \text{Indice d'iode} = 196,2 & & \text{Indice de sulfocyanogène} = 114 \end{array}$$

Une portion de cette huile a été soumise à une décoloration par de la terre Clarsil S, puis à une neutralisation par la soude ; après élimination des savons formés, l'indice de sulfocyanogène n'était plus que de 91,1.

A. — HYDROGÉNATION DE L'HUILE.

Echantillon n° 1. — 1° Dans le vide, $T = 170^\circ$.

Avec cette huile déjà partiellement oxydée, on constate (*fig. 3*) une hydrogénation, au début, plus rapide sous pression réduite qu'à la pression ordinaire. Cette même anomalie se retrouve avec les acides gras qui en dérivent, tandis que nous n'avons rien observé d'analogue avec l'échantillon n° 2 d'huile fraîche.

On a, ensuite, un palier très accentué vers l'indice d'iode 125 ; l'hydrogénation ne peut, alors, se poursuivre, même en diminuant le vide à 60 m/m. ; elle est encore très faible sous 130 m/m., et il faut aller jusqu'à 250 m/m. pour pouvoir continuer. On s'est arrêté pour un indice d'iode voisin de 108 (indice de sulfocyanogène correspondant = 88,5).

2° A la pression ordinaire, $T = 170^\circ$.

La courbe ne présente plus aucun palier. Notons que, sur un essai, pour un indice d'iode de 72, l'indice de sulfocyanogène était alors de 87.

3° A la pression ordinaire, $T = 170^\circ$.

Pour déterminer l'influence de la température, nous avons opéré dans les mêmes conditions, à 95°C . Si la vitesse de réduction est sensiblement atténuée, la courbe ne laisse pas apparaître, comme on le voit, une plus grande sélectivité. Cependant, l'indice de sulfocyanogène a été trouvé égal à 88,6 pour un indice d'iode de 108.

Echantillon n° 2. —

Les courbes d'hydrogénation (*fig. 3*) sont alors très différentes :

téristiques de l'affinité plus ou moins grande des différents composants de l'huile vis-à-vis de l'hydrogène.

Nous avons suivi, en même temps, les variations d'indices de sulfocyanogène en les traduisant par une courbe (toujours *fig. 8*). On voit une légère fluctuation, mais sans baisse appréciable.

Toyama et Tsuchiya (*loc. cit.*) croient pouvoir admettre que le radical sulfocyanogène se fixe seulement sur deux doubles liaisons dans les acides insaturés de l'huile de sardines en C_{20} (4=), en C_{20} (5=) et en C_{22} (5=), et sur trois doubles liaisons dans les acides en C_{22} (6=), et ils auraient trouvé pour les indices de sulfocyanogène correspondants, respectivement : 167,1, 167,9, 165,2 et 225,7.

La baisse initiale de l'indice de sulfocyanogène, (au bout de 8 heures), accusée sur la courbe, pourrait alors s'expliquer par la fixation partielle et sélective d'hydrogène, au début, sur les acides les plus insaturés en C_{22} comportant 5 et 6 doubles liaisons.

Après 41 heures, les indices d'iode et de sulfocyanogène sont à égalité; à ce moment, on n'a pas encore commencé à former de glycérides saturés.

Variations des indices de réfraction.

H. Watson et J. Sudborough (20) ont déjà examiné les relations entre les indices d'iode et de réfraction des huiles de poissons hydrogénées.

Voici quelques exemples de variations que nous avons constatées nous-mêmes au cours de nos hydrogénations (échantillon n° 2):

Durée d'hydrogénation (Fig. 3) (en heures)	vide n_D^{25}	p- ordinaire n_D^{25}
0	1,4675	1,4603
1	1,4702	1,4692
3	1,4714	1,4730
5	1,4718	1,4741
9	1,4717	1,4739
10,30		1,4635
14,30	1,4719	1,4602
20,30		1,4620
24	1,4691	
25,30	1,4705	
29	1,4670	
31	1,4703	1,4606
36	1,4671	
41	1,4656	1,4601

2° A la pression ordinaire, T = 170°.

Ici, la courbe (*fig. 3*) accuse des changements d'allure appréciables qui traduisent un certain degré de sélectivité; comme nous avons employé, dans ce cas, de l'huile préalablement neutralisée, il se pourrait que ce soit la cause de cette différence de comportement.

L'indice de sulfocyanogène était, après neutralisation, de 91,9; comme on le voit sur la courbe, il baisse peu et il est rejoint par l'indice d'iode, après 36 heures, aux environs de 89. La diminution rapide de 3 unités pourrait, ici, correspondre à l'hydrogénation partielle des acides en C_{22} ; il ne serait pas, non plus, impossible de l'attribuer, cette fois, à la réduction d'environ 3 0/0 d'acides inférieurs en C_{14} , C_{16} (glycérides), et cela serait encore en accord avec l'hypothèse de Takano, lequel admet que, dans l'huile de sardines, les acides avec le poids moléculaire le moins élevé seraient d'abord touchés les premiers. Mais, la baisse de 6 à 7 unités que nous avons constatée, précédemment dans le vide, ne militerait plus en faveur de cette dernière hypothèse.

Les variations d'indice de réfraction sont également indiquées sur le tableau ci-dessus.

B. — HYDROGÉNATION DES ACIDES GRAS.

Nous les avons préparés par la méthode de Dalican, à partir de l'échantillon d'huile n° 1. Nous avons déterminé :

$d_{4}^{15} = 0,8977$	Après distillation :	$d_{4}^{15} = 0,8593$
$n_D^{20} = 1,4615$		$n_D^{20} = 1,4589$
Indice d'iode = 156,8		Indice d'iode = 149,7
Indice de sulfocyanogène = 89,7		

1° Dans le vide, $T = 170^{\circ}$.

On retrouve sur la courbe (*fig. 4*) les mêmes caractéristiques que pour l'hydrogénation de l'huile correspondante (échantillon n° 1).

L'indice de sulfocyanogène qui était au départ de 89,7 est demeuré sensiblement inchangé à 89,2 après 36 heures, alors que l'indice d'iode a décru de 156,8 à 102.

2° A la pression ordinaire, $T = 170^{\circ}$.

La courbe descend sans palier, mais avec un ralentissement très net dans la zone d'indice d'iode 115-103.

3° A la pression ordinaire, $T = 95^{\circ}$.

La fixation d'hydrogène est régulière, mais plus lente que dans le vide à 170° .

Essais de siccativité. — Nous avons comparé la siccativité de ces huiles partiellement hydrogénées, étalées en couches minces, et en rapportant à l'huile initiale et à l'huile de lin ayant la propriété d'absorber 14 à 18 0/0 d'oxygène et dont l'indice d'iode élevé varie, comme on le sait, de 173 à 201 :

1° Huile fraîche initiale (n° 2) : sèche lentement, mais en présentant l'odeur repoussante de poisson ;

2° Huile légèrement hydrogénée dans le vide (10 h. 30 ; $T = 172^{\circ}$) :

sèche plus rapidement que la précédente et sans laisser d'odeur désagréable ;

3°, Huile neutralisée et hydrogénée à la pression ordinaire (10 h. 30; $I = 136$) : reste en couche longtemps visqueuse, et la différence de siccativité par rapport à celle traitée dans le vide est considérable.

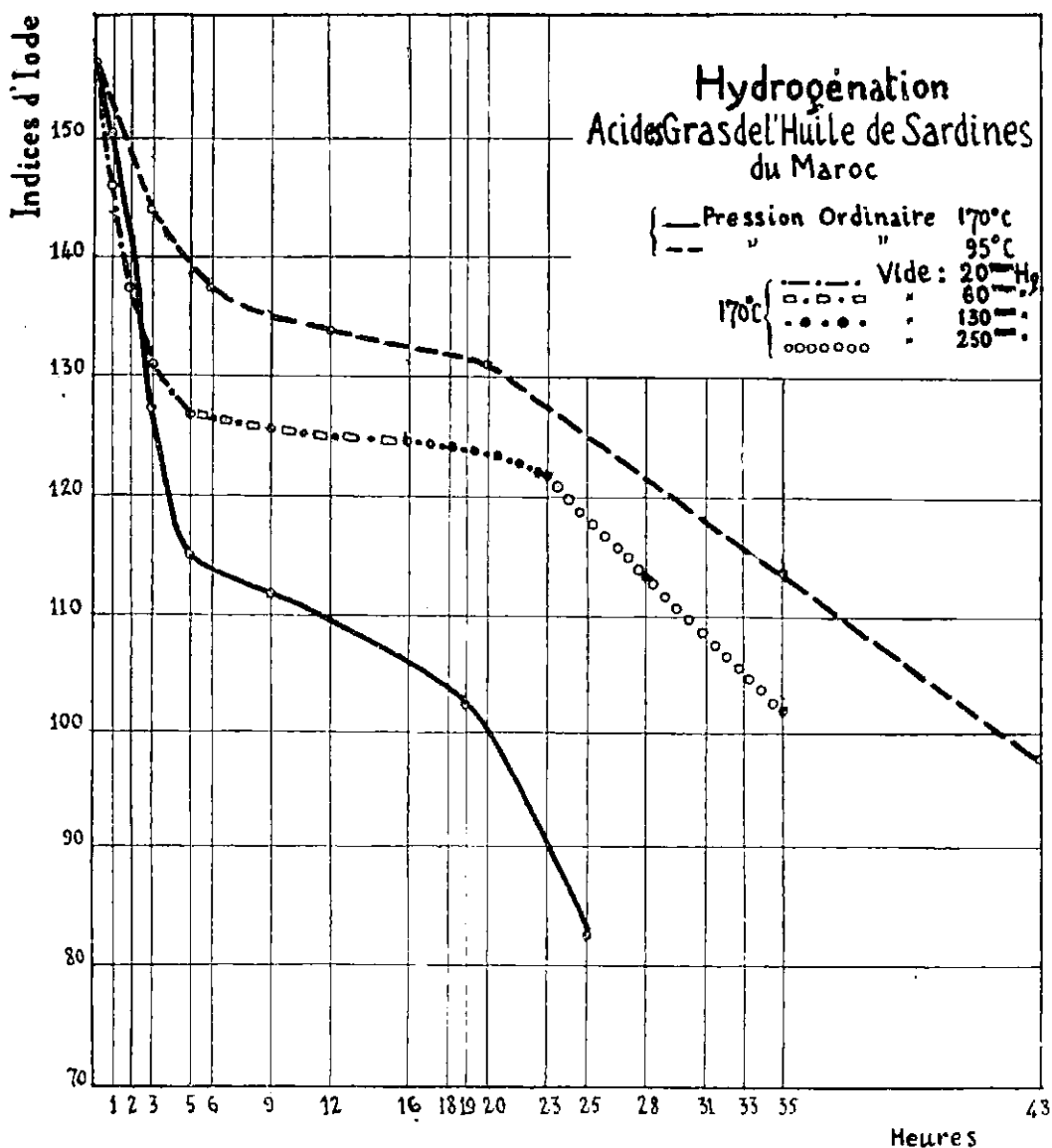


Fig. 4.

Conclusions.

D'après ces résultats, la courbe d'hydrogénation dans le vide pourrait être, dans une certaine mesure, caractéristique de la composition d'une huile de poissons, les paliers ou changements d'allure étant en rapport avec les proportions des divers glycérides d'acides gras à différents degrés d'insaturation.

On a, grâce à l'hydrogénation dans le vide, la possibilité de s'arrêter à volonté sur certains stades déterminés, en raison de la

grande sélectivité qu'il était jusqu'à présent, impossible d'obtenir à ce degré par les autres moyens.

L'emploi du vide permet d'agir sur l'orientation de la saturation des doubles liaisons, ce qui permettrait de transformer en glycérides de l'acide linoléique (3 doubles liaisons) les autres constituants plus insaturés de l'huile de sardines. Par légère hydrogénation sélective dans le vide, on obtient, ainsi, des huiles qui ont perdu leur odeur désagréable propre aux huiles de poissons et auxquelles la teneur maximum en linoléique confère, alors, des propriétés siccatives remarquables. Il y a là une observation très intéressante pour leur utilisation en peinture.

Au contraire, si l'on hydrogène à la pression ordinaire, la réduction ne s'arrêtant pas spécialement sur le terme linoléique, la siccativité est très modérée, les impuretés formées venant même atténuer et masquer les propriétés de la fraction linoléique préexistant, ce qui empêchait d'appliquer ces huiles, malgré les tâtonnements empiriques et leur indice d'iode élevé, comme siccatives, en limitant surtout leur emploi pour la corroierie et la fabrication de savons.

Dans le cas des acides gras, on peut aisément et rapidement réaliser leur saturation partielle en phase gazeuse, avec le minimum d'altération, par distillation sous pression réduite au contact du catalyseur et en atmosphère d'hydrogène.

L'hydrogénation *dans le vide* des huiles de poissons permet d'avoir des produits :

1° Pauvres en glycérides saturés ; ceux-ci sont très peu digestibles ;

2° Pauvres en glycérides trop insaturés, qui facilitent le retour de la mauvaise odeur et favorisent les phénomènes d'oxydation et de rancidité.

A la pression ordinaire, on est, en effet, obligé de pousser beaucoup plus loin l'hydrogénation que dans le vide, afin de se débarrasser complètement des glycérides ayant plus de deux doubles liaisons. C'est ainsi que, pratiquement, même en allant jusqu'à l'obtention d'une graisse ayant 31° de point de fusion, on rencontre encore, à ce moment, comme l'a mis en évidence Petersen (*loc. cit.*), 3 à 4 0/0 d'acides à trois doubles liaisons. En opérant sous vide, on peut assurer leur disparition plus complète, tout en ne formant que le minimum de produits saturés.

N° 38. — Action des chlorures d'acides organiques sur les hydrocarbures cyclohexéniques en présence de chlorure stannique ; par J. COLONGE et E. DUROUX.

(25.7.1939.)

Etude analogue à celle faite en série aliphatique par J. Colonge et K. Mostafavi ; le chlorure stannique agit également comme catalyseur à très faibles doses ; les cétones éthyléniques obtenues sont soit uniquement α -éthyléniques, soit des mélanges d'isomères α - et β -éthyléniques.

Dans un mémoire précédent (1) l'un de nous a indiqué que les chlorures d'acides organiques se fixent d'une façon instantanée sur les alcènes, en présence de petites quantités de chlorure stannique comme catalyseur.

Il était logique d'étendre cette réaction aux cyclènes ; nous avons déjà signalé (1) les travaux relatifs à l'addition des chlorures d'acides sur le cyclohexène dissous dans le sulfure de carbone, en présence de quantités importantes de chlorure d'aluminium ou stannique et à basse température. C'est ainsi que Darzens et Rost (2) ont obtenu la cyclohexényl-1.1-méthylcétone avec un rendement de 50 0/0 en utilisant le chlorure stannique et, Christ et Fuson (3), la même cétone avec un rendement de 62 0/0 par l'emploi de chlorure d'aluminium. Il faut aussi citer le travail de Zelinsky et Tarassowa (4) qui opèrent dans des conditions identiques à celles des auteurs précédents.

La technique que nous avons indiquée pour les alcènes ne peut être utilisée avec le *cyclohexène* car, si la réaction d'addition a lieu même énergiquement, la cétone formée se condense sur elle-même sous l'influence du chlorure d'acide et du chlorure métallique et l'on obtient une quantité importante de produits à haut point d'ébullition. Nous avons donc modifié notre procédé de la façon indiquée dans la partie expérimentale ; il reste néanmoins très simple. Par contre, avec le *méthyl-1-cyclohexène-1* et d'autres hydrocarbures cyclohexéniques, la technique donnée pour la série aliphatique est utilisable.

Voici quelques résultats :

Hydrocarbures	Chlorures d'acides	Cétones obtenues	Rendements 0/0
Cyclohexéne.....	propionyle	$C_8H_{14}O$	40
—	butyryle	$C_{10}H_{18}O$	00
—	isobutyryle	$C_{10}H_{18}O$	30
Méthyl-1 cyclohexène-1.....	propionyle	$C_{10}H_{18}O$	60
Méthyl-1 isopropyl-4 cyclohexène-1	—	$C_{13}H_{22}O$	40
Méthyl-1 isopropyl-4 cyclohexène-3	—	$C_{13}H_{22}O$	36
Triméthyl-1-1-2 cyclohexène-2.....	—		nul

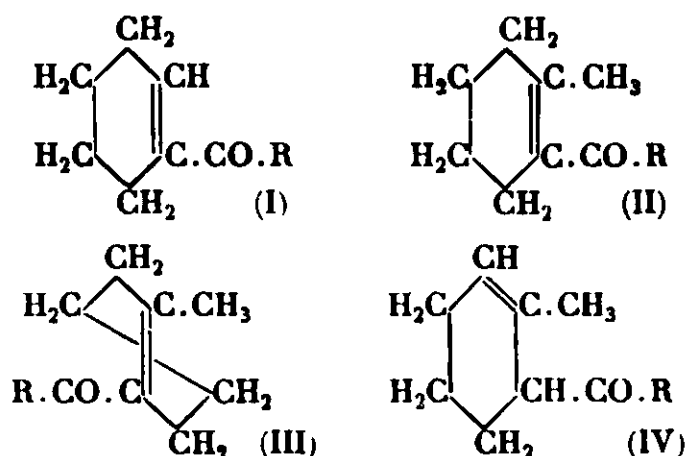
Constitution des produits obtenus.

Nous avons déjà signalé (1) que le produit primaire de l'action des chlorures d'acides sur les hydrocarbures éthyléniques est une

cétone β -chlorée qui se déchlorhydrate partiellement aussitôt formée; avec les cyclènes, nous n'avons pas cherché à isoler les cétones chlorées; dans tous les cas, le produit brut de la condensation a été déchlorhydraté par chauffage avec la diméthylaniline.

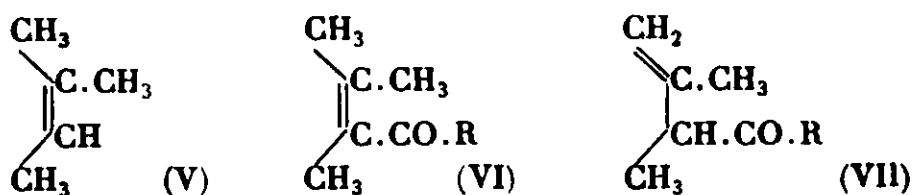
Les cétones non saturées obtenues à partir du *cyclohexène* répondent à la constitution (I); quand on prépare leurs semicarbazones on n'obtient, pour chaque cétone, qu'un seul dérivé cristallisé avec un excellent rendement.

Par contre, les produits préparés à partir du *méthyl-1-cyclohexène-1* sont des mélanges; ceci pouvait être imputé ou bien à la formation d'isomères géométriques comme (II) et (III), ou bien, à la formation d'une cétone β -éthylénique (IV) à côté d'une cétone α -éthylénique (II); cette deuxième hypothèse est plus vraisemblable.



Si l'on part d'un méthylcyclohexène, mélange d'isomères, préparé avec du méthyl-1-cyclohexanol-2, les produits obtenus sont forcément des mélanges. Mais le fait qu'avec, d'une part, du méthylcyclohexène préparé par déshydratation du méthyl-1-cyclohexanol-1 et, d'autre part, du chlorure de propionyle, on obtienne deux cétones, prouve qu'en série cyclanique comme en série aliphatique une substitution sur l'un des atomes de carbone éthyléniques provoque le déplacement de la double liaison de la position α - β dans la position β - γ .

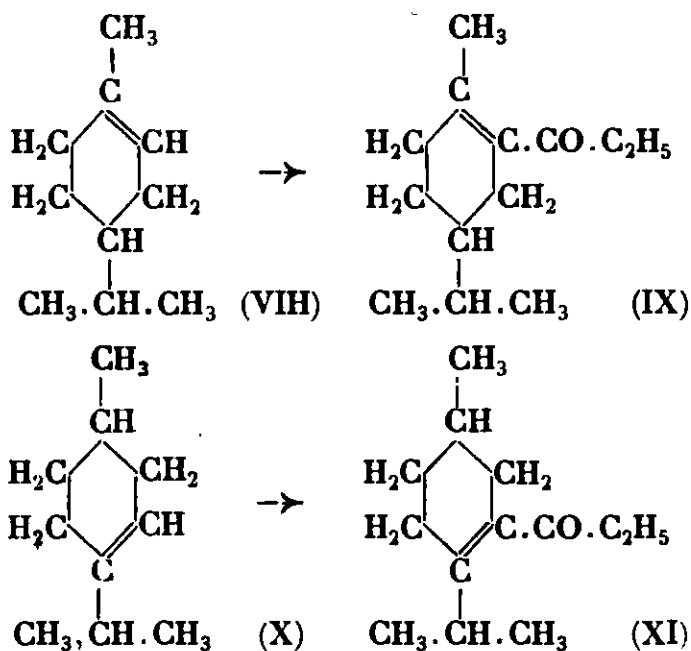
Nous avons en effet démontré (1) que le triméthyléthylène (V) et les chlorures d'acides conduisent à des mélanges de cétones α - et β -éthyléniques des types (VI et VII) :



Les enchainements des composés (VI) et (VII) sont analogues à ceux des composés (II) et (IV), il y a une substitution CH_3 sur l'atome de carbone éthylénique qui ne porte pas le radical acyle.

Dans l'action du chlorure de propionyle sur le méthyl-4-cyclohexène-1, nous n'avons pu isoler à l'état pur qu'une seule des deux formes : la forme α -éthylénique (II).

Avec le *carvomenthène* et le *p-menthène*, il est très probable que la formation simultanée des cétones α - et β -éthyléniques a lieu ; nous n'avons pu obtenir aucun dérivé cristallisé, ce qui a rendu impossible toute séparation ; il est à présumer que les produits obtenus contiennent respectivement des cétones des types (IX) et (XI) :



Enfin, avec le *triméthyl-1.1.2-cyclohexène-2*, la réaction du chlorure de propionyle, par exemple, est peu accusée et le rendement en produit de condensation a été si faible que nous n'avons pu isoler aucune cétone éthylénique, même impure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Action des chlorures d'acides sur le cyclohexène.

Mode opératoire. — Dans un ballon d'un litre, muni d'un agitateur mécanique, d'une boule à brome et d'un thermomètre, on place 75 g. de cyclohexène ; on refroidit extérieurement par de l'eau glacée et l'on ajoute en 45 minutes le mélange de 0,5 mol./g. de chlorure d'acide et de 5 g. de chlorure stannique.

Après une heure de repos on traite par 200 cm³ d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique ; on lave ensuite la couche cétonique à l'eau, puis au bicarbonate de sodium ; on sèche sur sulfate de sodium et l'on distille jusqu'à 50° sous 20 mm. pour chasser le cyclohexène en excès et le chlorocyclohexane. Au résidu, on ajoute 70 g. de diméthylaniline et l'on chauffe à reflux pendant 30 minutes. La masse froide est traitée par un mélange de 70 cm³ d'acide chlorhydrique commercial et de 70 cm³ d'eau ; on refroidit et la couche cétonique, lavée et séchée, est rectifiée sous vide.

Cyclohexényl-1.1-éthyl-cétone $C_9H_{14}O$.

Cette cétone a été obtenue à l'aide du chlorure de propionyle ; liquide d'odeur menthée, se colorant peu à peu en jaune.

$Eb_{10} = 90^\circ$ $n_D^{13,5} = 1,5005$ $d_4^{13,5} = 0,981$ R.M. observé 41,40 Calculé 41,10

Oxime $C_9H_{15}ON$. — On dissout 14 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 40 cm³ d'eau ; on ajoute 13 cm³ de lessive de soude à 30 0/0, 13,5 g. de cétone précédente et 100 cm³ d'alcool méthylique. Après 36 heures de repos, les aiguilles formées sont essorées et séchées, poids 10 g. ; par dilution, les eaux-mères n'abandonnent que très peu de produit. Belles aiguilles (CH_3OH à 75 0/0) fondant à 79°.

Analyse. Trouvé N 9,2 Calculé pour $C_9H_{15}ON$ 9,15

Semicarbazone $C_{10}H_{17}ON_3$. — La solution de 5 g. d'acétate de sodium et de 6 g. de chlorhydrate de semicarbazide dans 20 cm³ d'eau est traitée par 5,5 g. de cétone et par 35 cm³ d'alcool ; la semicarbazone précipite aussitôt ; après 24 heures elle est séparée, poids 6 g. ; les eaux-mères n'abandonnent rien par dilution. Après cristallisation dans l'alcool méthylique pur, le produit fond à 195°.

Analyse. Trouvé N 21,65 Calculé pour $C_{10}H_{17}ON_3$ 21,53

Cyclohexyléthylcétone $C_9H_{16}O$.

L'hydrogénation catalytique sur noir de platine de la cétone précédente se fait avec réduction partielle du groupement carbonyle en groupement méthylène ; 46 g. de cétone non saturée ne fournissent ainsi que 26 g. de cétone saturée.

Liquide incolore, d'odeur agréable.

$Eb_9 = 79^\circ$ $n_D^{20} = 1,4510$ $d_4^{20} = 0,911$ R.M. observé 41,4 Calculé 41,57

Oxime $C_9H_{17}ON$. — Préparée en solution hydroalcoolique, on la précipite ensuite par l'eau ; elle fond à 72° (alcool à 50 0/0).

Analyse. — Trouvé N 9,1 ; calculé pour $C_9H_{17}ON$: 9,03.

Semicarbazone $C_{10}H_{19}ON_3$. Elle se forme très rapidement ; 6 g. de cétone donnent 8 g. de produit formant des écailles brillantes (alcool à 50 0/0) et qui fondent à 151°.

Analyse. — Trouvé N 21,55 ; calculé pour $C_{10}H_{19}ON_3$: 21,32.

Notons que Godchot, M^{lle} Cauquil et Pineau (5) indiquent pour la cyclohexyléthylcétone obtenue par oxydation chromique de l'alcool correspondant : Eb_{13} : 83-84°, semicarbazone, F. 149-150°.

Cyclohexényl-1.1-propyl-cétone $C_{10}H_{16}O$.

On l'obtient en faisant agir le chlorure de butyryle sur le cyclohexène ; liquide d'odeur menthée.

$E_b = 100-102^\circ$ $n_D^{14} = 1,4885$ $d_4^{14} = 0,900$ R.M. observé 45,58 Calculé 45,72

Oxime $C_{10}H_{17}ON$. — Se forme très lentement; elle fond à 67° (alcool méthylique à 65 0/0).

Analyse. Trouvé N 8,44 Calculé pour $C_{10}H_{17}ON$ 8,38

Semicarbazone $C_{11}H_{19}ON_3$. — Se forme très rapidement et quantitativement; écailles (alcool méthylique) fondant à 175° .

Analyse. Trouvé N 20,36 Calculé pour $C_{11}H_{19}ON_3$ 20,10

Darzens et Rost (2) indiquent pour cette cétone E_b : 113-114° et semicarbazone F. 171° .

Cyclohexylpropylcétone $C_{10}H_{18}O$.

La réduction catalytique de la cétone précédente se fait aussi avec formation d'eau.

Liquide incolore, odorant $E_b = 92^\circ$ $n_D^{19} = 1,4518$ $d_4^{19} = 0,001$
R.M. observé 46,10 Calculé 46,20

Semicarbazone $C_{11}H_{21}ON_3$. — Elle fond à $153-154^\circ$ après cristallisation dans l'alcool méthylique à 65 0/0.

Analyse. Trouvé N 20,04 Calculé pour $C_{11}H_{21}ON_3$ 19,90

Pineau (6) indique pour cette cétone préparée par oxydation chromique de l'alcool correspondant: E_b : 94-95°, semicarbazone F. 154° .

Cyclohexényl-1.1-isopropyl-cétone $C_{10}H_{18}O$.

Liquide d'odeur peu agréable obtenu à partir du chlorure d'isobutyryle.

$E_b = 96^\circ$ $n_D^{17} = 1,4878$ $d_4^{17} = 0,935$ R.M. observé 46,83 Calculé 45,72

Semicarbazone $C_{11}H_{19}ON_3$. — Elle ne se forme que très lentement et doit être précipitée par l'eau; rendement 60 0/0 seulement. Elle est purifiée par cristallisation dans l'éther de pétrole ($70-80^\circ$) et étuvée à 70° ; elle fond à 111° .

Analyse. Trouvé N 20,32 Calculé pour $C_{11}H_{19}ON_3$ 20,10

II. Action du chlorure de propionyle sur le méthyl-1-cyclohexène-1.

Préparation de l'hydrocarbure.

1° *Déshydratation du méthyl-1-cyclohexanol-2*. — D'après les chimistes qui ont tenté cette opération, il se fait un mélange de mé-

thyl-1-cyclohexène-1 et de méthyl-1-cyclohexène-2; citons plus spécialement Sabatier et Mailhé (7) qui emploient le chlorure de zinc comme déshydratant et Senderens (8) qui utilise de petites quantités d'acide sulfurique; d'après ce dernier auteur il se fait 20 0/0 d'hydrocarbures bouillant au-dessous de 100°, 50 0/0 bouillant entre 104° et 106° et 30 0/0 bouillant entre 106° et 108°.

En utilisant l'acide toluène *p*-sulfonique nous obtenons une proportion plus élevée d'hydrocarbures bouillant vers 110°, donc plus de méthyl-1-cyclohexène-1. C'est ainsi qu'un kilogramme de méthyl-1-cyclohexanol-2 commercial (Eb. : 166-168°), distillé lentement en présence de 50 g. d'acide toluène *p*-sulfonique a donné finalement les fractions suivantes :

1. — <104° 93 g. 2. — 104°-108° 230 g. $d_4^{20} = 0,806$
 3. — 108°-111° 410 g. $d_4^{20} = 0,808$

2° *Déshydratation du méthyl-1-cyclohexanol-1.* — Cet alcool, préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la cyclohexanone (9) et (10), s'obtient avec un rendement de 75 0/0 de la théorie. Parmi les essais de déshydratation citons ceux de R. Dupont (11) par l'acide formique, de Urion (12) par l'acide oxalique à 10 0/0, de Nametkin et Jarzeff (13) par l'acide sulfurique à 50 0/0.

Nous avons utilisé l'acide toluène *p*-sulfonique, ce qui conduit à un hydrocarbure bouillant entre 108° et 110°,5 sous 750 mm., $d_4^{20} = 0,810$.

Signalons que R. Dupont (11) indique Eb. : 110°, $d_4^{20} = 0,8096$, tandis que Godchot (14) donne Eb.₇₆₆ : 110°,6 et $d_{13,5}^{20} = 0,8257$.

L'action du chlorure de propionyle sur ces divers hydrocarbures montre qu'ils contiennent des proportions plus ou moins importantes de méthyl-1-cyclohexène-1.

Action du chlorure de propionyle sur ces hydrocarbures.

1° *Hydrocarbure Eb. : 104-108°.* — On opère selon le procédé indiqué pour les alcènes; au mélange de 96 g. d'hydrocarbure et de 46 g. de chlorure de propionyle, on ajoute 5 g. de chlorure stannique en quelques secondes; on s'arrange pour que la température ne s'élève pas au-dessus de 100°. Après traitement habituel on obtient 32 g. de cétone éthylénique bouillant entre 97° et 102° sous 12 mm.; rendement 42 0/0 de la théorie.

L'action de la semicarbazide sur 30 g. de produit cétonique donne de premier jet 15 g. de semicarbazone fondant à 210° après purification dans l'alcool méthylique et par dilution des eaux-mères un produit gommeux d'où l'on ne peut tirer aucune espèce définie.

2° *Hydrocarbure Eb. : 108-111°.* — En opérant comme ci-dessus, on obtient 38 g. de cétone éthylénique (rendement 50 0/0) bouillant entre 97° et 102° sous 12 mm. et qui, par action de la semicarbazide, ont donné 28 g. de semicarbazone fondant à 211° après cristallisation dans l'alcool méthylique.

3° *Hydrocarbure venant du méthyl-1-cyclohexanol-1.* — En répé-

En utilisant 136 g. de limonène (Eb. : 175-178°, $d_4^{20} = 0,843$) 100 cm³ d'alcool à 95° et 10 g. de nickel, on fixe 21 l. d'hydrogène (théorie 23 l.) en 130 minutes. Après décantation le catalyseur est aussitôt réemployé pour une deuxième opération ; son activité n'a pas diminué.

L'hydrocarbure est entraîné à la vapeur d'eau et rectifié ; on obtient 108 g. de carvomenthène distillant entre 175° et 178° (palier à 176°,5) sous 750 mm., $d_4^{20} = 0,827$; $n_D^{20} = 1,4570$.

Condensation. — Le mélange de 91 g. de carvomenthène et de 32 g. de chlorure de propionyle est traité par 4 g. de chlorure stannique en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 80°. Le produit brut est hydrolysé et rectifié jusqu'à 95° sous 15 mm. ; la résidu de cette distillation est traité par la diméthylaniline et l'on obtient finalement 26 g. (rendement 40 0/0) de produit bouillant entre 138° et 143° sous 18 mm. ; en le rectifiant à nouveau on a la cétone répondant probablement à la constitution (IX) dont les constantes sont :

Eb.₁₂ = 136°-138° $d_4^{25} = 0,919$ $n_D^{25} = 1,4762$ R.M. observé 59,50 Calculé 59,57

Analyse. Trouvé C 80,1 H 11,45 Calculé pour C₁₃H₂₂O C 80,41 H 11,34

Il n'a pas été possible d'isoler une semicarbazone cristallisée.

IV. Action du chlorure de propionyle sur le p-menthène.

Préparation de l'hydrocarbure. — Nous avons déshydraté le menthol synthétique du commerce par distillation en présence d'acide phosphorique ainsi que l'a indiqué Bodroux (19).

L'hydrocarbure obtenu a les constantes suivantes :

Eb.₇₂₂ = 168°-169° $d_4^{20} = 0,811$

Condensation. — L'opération est conduite comme avec le carvomenthène. Après traitements habituels on obtient une cétone dont les constantes sont :

Eb.₂₂ = 129°-130° $d_4^{21} = 0,906$ $n_D^{21} = 1,4636$ R.M. observé 50,04 Calculé 50,57

Analyse Trouvé C 80,15 H 11,52 Calculé pour C₁₃H₂₂O C 80,41 H 11,34

Cette cétone répond probablement à la constitution (XI).

V. Action du chlorure de propionyle sur le triméthyl-1.1.2-cyclohexène-2.

Préparation de l'hydrocarbure. — Le processus suivant a été utilisé : la méthyl-i-cyclohexanone-2 a été méthylée en diméthyl-1.i-cyclohexanone-2 ; cette cétone, traitée par l'iodure de méthylmagnésium a conduit au triméthyl-1.1.2-cyclohexanol-2 que l'on a déshydraté.

Diméthyl-1.1-cyclohexanone-2 $C_8H_{14}O$.

La méthode de Haller et Cornubert (20) et de Cornubert et Borrel (21) a été appliquée; le produit brut de la méthylation de 672 g. de méthyl-1-cyclohexanone-2 est d'abord rectifié; la fraction bouillant entre 161° et 169° est agitée avec du bisulfite de sodium commercial jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de combinaison cristallisée. La partie non combinée est lavée à l'eau, séchée sur carbonate de potassium et rectifiée; on obtient ainsi 172 g. d'un mélange de diméthyl-1.1-cyclohexanone-2 et de diméthyl-1.8-cyclohexanone-2 bouillant entre 167° et 171°. D'après Cornubert ce mélange contiendrait 85 0/0 du premier isomère et 15 0/0 du second.

Pour isoler la cétone cherchée à l'état pur, ce mélange est traité par la semicarbazide. On dissout 90 g. d'acétate de sodium dans 360 cm³ d'eau, on ajoute 110 g. de chlorhydrate de semicarbazide, 113 g. de cétone et 360 cm³ d'alcool ordinaire; la semicarbasone se forme instantanément; après 24 heures on l'essore; on a ainsi 145 g. de produit de premier jet fondant à 188°, mais à 197° (n.c.) après cristallisation dans l'alcool méthylique.

Les eaux-mères, traitées par 600 cm³ d'eau, abandonnent un produit gommeux pesant 20 g.

L'hydrolyse de la semicarbazone précédente (F. 197°) par l'acide oxalique à 20 0/0 conduit à un liquide incolore ayant les propriétés suivantes :

$Eb_{745} = 168^{\circ}-170^{\circ}$ $d_4^{19} = 0,917$ $n_D^{19} = 1,4490$ R.M. observé 36,87 Calculé 36,95

Semicarbazone $C_9H_{17}ON_3$. — Se forme très rapidement; après cristallisation dans l'alcool méthylique elle fond à 199-200°.

Analyse. — Trouvé N 23,1; calculé pour $C_9H_{17}ON_3$: 22,95.

Toutes les propriétés trouvées sont en bonne concordance avec celles de nos prédécesseurs, voir Meerwein (22), v. Auwers et Lange (23), Elliott et Linstead (24), Adamson, Marlow et Simonson (25) et Cornubert (*loc. cit.*).

Triméthyl-1.1.2-cyclohexanol-2 $C_9H_{18}O$.

La préparation de cet alcool tertiaire a déjà été signalée par v. Auwers et Lange (23) qui traitent la diméthyl-1.1-cyclohexanone-2 par l'iodure de méthylmagnésium. Ce même procédé nous a donné un rendement de 89 0/0; l'alcool est un liquide visqueux, incolore, d'odeur de moisissures dont les constantes sont :

$Eb_{15} = 74^{\circ}-75^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,923$ $n_D^{20} = 1,4682$ R.M. observé 42,80 Calculé 43,08

Triméthyl-1.1.2-cyclohexène-2 C_9H_{16} .

Cet hydrocarbure, obtenu antérieurement par v. Auwers et Lange (26) par déshydratation de l'alcool précédent et par Godchot

et Bedos (27) en traitant la méthyl-1-chloro-1-cyclohexanone-2 par l'iodure de méthylmagnésium, se forme quand on distille lentement l'alcool tertiaire précédent en présence de traces d'iode.

Liquide incolore $E_{D_{100}} = 144^{\circ}-146^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 0,824$ $n_D^{20} = 1,4566$

Condensation. — Le mélange de 62 g. de l'hydrocarbure précédent et de 25 g. de chlorure de propionyle est traité par 4 g. de chlorure stannique; la température de la masse réactionnelle ne s'élève qu'à 40°. A l'hydrolyse, on constate qu'une quantité importante de chlorure d'acide n'a pas réagi. Après traitement habituel, le rendement en cétone éthylénique cherchée est nul. Nous nous proposons d'examiner à nouveau ce cas spécial.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. COLONGE et K. MOSTAFAVI, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 335.
- (2) DARZENS et ROST, *C. R.*, 1910, 150, 707 et 1910, 151, 758.
- (3) CHRIST et FUSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 395.
- (4) ZELINSKY et TARASSOWA, *Ann. Chem.*, 1934, 503, 135.
- (5) GODCHOT, M^{lle} CAUQUIL et PINRAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 364. — PINRAU, Thèse Montpellier, 1937, p. 164.
- (6) PINEAU, Thèse Montpellier, 1937, p. 178.
- (7) SABATIER et MAILHE, *Ann. Chim.*, 1907, 10, 550.
- (8) SENDERENS, *Ann. Chim.*, 1922, 13, 142.
- (9) SABATIER et SENDERENS, *Ann. Chim.*, 1907, 10, 542.
- (10) WALLACE, *Ann. Chem.*, 1903, 359, 297.
- (11) R. DUPONT *Bull. Soc. Chim., Belgique*, 1936, 45, 57.
- (12) URION, *C. R.*, 1934, 199, 363.
- (13) NAMETKIN et JARZEFF, *Ber.*, 1923, 56, 1803.
- (14) GODCHOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 1162.
- (15) VAVON, *C. R.*, 1911, 156, 1675.
- (16) FAUCOUNAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 62.
- (17) ALLARD, Thèse Bordeaux, 1932, p. 95.
- (18) DUPONT et PIGANOL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 327.
- (19) BODROUX, *Ann. Chim.*, 1929, 11, 575.
- (20) HALLER et CORNUERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 363 et 376.
- (21) CORNUERT et BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 1385 et 1391.
- (22) MEERWEIN, *Ann. Chem.*, 1914, 405, 143.
- (23) V. AUWERS et LANGE, *Ann. Chem.*, 1913, 401, 303.
- (24) ELIOTT et LINSTAD, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 776.
- (25) ADAMSON, MARLOW et SIMONSEN, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 774.
- (26) V. AUWERS et LANGE, *Ann. Chem.*, 1915, 409, 174.
- (27) GODCHOT et BEDOS, *C. R.*, 1925, 131, 919.

(Faculté des Sciences et Ecole de Chimie industrielle de Lyon.)

**N° 39. — Spectre Raman du cycle triméthylénique ;
par R. RAMBAUD.**

(28.7.1939.)

On a préparé, par des méthodes connues dont on a pu comparer les avantages, divers nitriles, acides, esters, alcools, dérivés du cyclopropane et on a comparé leurs spectres à ceux des carbures à noyau triméthylénique.

Il est possible de conclure de cet examen que les raies du cycle triangulaire s'affaiblissent et se déplacent sensiblement au fur et à mesure que se multiplient les substituants.

Le radical cyclopropyle n'est bien caractérisé que par deux raies intenses, vers 1200 et 3020 cm^{-1} (à ± 10 près). Il est le seul à l'être sans ambiguïté.

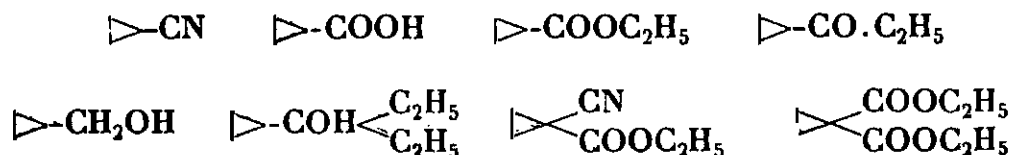
On attribue (1) au noyau cyclopropane, dans les carbures, cinq raies d'intensité inégale situées vers 750 cm^{-1} (faible), 1200 cm^{-1} (forte), 1450 cm^{-1} (faible), 3000 et 3065 cm^{-1} (fortes).

Or, il y a quelques années, nous avons eu l'occasion d'obtenir un produit que nous étions en droit de considérer comme dérivant du cyclopropane par substitution, à deux hydrogènes nucléaires, d'un radical éthoxylé et d'un radical carbéthoxylé (2) (3). Son spectre Raman ne présentait que quatre des cinq raies attendues et l'intensité de ces raies était anormale. Cela nous avait engagé à entreprendre la préparation d'un certain nombre de substances déjà connues, possédant sans conteste le noyau du cyclopropane, à réaliser leurs spectres et à comparer ceux-ci à ceux des carbures triméthyléniques.

Certaines de ces substances pouvaient être obtenues à partir de diverses origines et nous en avons fait la synthèse de plusieurs manières. Nous avons comparé la pureté de celles issues de réactions différentes et pour l'une d'elles — l'acide $\text{C}_3\text{H}_5\text{.COOH}$ — avons poussé cette comparaison jusqu'à la confrontation des spectres Raman.

Nous avons pu, chemin faisant, recueillir quelques observations nouvelles, que nous consignons dans la partie expérimentale qui termine ce mémoire.

Les huit produits suivants, tous liquides, furent entre autres isolés avec le maximum désirable de pureté :



Leurs spectres Raman furent réalisés en utilisant le montage classique : lampe Bruhat-Bourguet-Gallois, filtre au nitrite (4 cm. ép.-350 g. litre), plaques Superfulgur Guillemot ou Isochrom Agfa ⁽¹⁾, poses de 20 à 24 heures. On en trouvera la description détaillée dans la partie expérimentale. Certains d'entre eux, marqués d'une astérisque, sont ceux que Kohlrausch et Skrabal (4) ont publié avant nous. Leur publication nous a été révélée, il y a quelques mois à peine, par une analyse au *Bulletin* (5) et nous pouvions croire, jusque-là, à l'originalité de nos résultats, obtenus pour la plupart dès 1936 ⁽²⁾.

Les descriptions que les auteurs allemands donnent de leurs spectres et celles que nous donnons des nôtres sont d'ailleurs en assez satisfaisant accord. Les mêmes raies s'y retrouvent, à l'exception de quelques raies faibles uniquement décrites tantôt par l'un, tantôt par l'autre de nous. La valeur en cm^{-1} attribuée aux raies communes n'est pas toujours exactement la même, mais les différences excèdent rarement cinq à six unités.

L'alcool $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ a été préparé par Skrabal d'une façon différente de la nôtre, et qui l'a conduit, de son propre avis, à un mélange, en proportions comparables, de cyclopropyl-méthanol et de cyclobutanol. Si l'on compare le spectre de notre produit avec celui décrit par Skrabal, qu'on admette d'autre part les conclusions de ce dernier relativement à l'attribution de certaines raies ($n=900$ et 963 cm^{-1}) au noyau tétraméthylénique, il faut conclure que la réduction de l'ester $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ ne mène pas, quoiqu'en pense Demjanow (6) à l'alcool primaire absolument exempt de son isomère cyclique. La proportion d'alcool secondaire dans notre mélange serait toutefois nettement plus faible que dans celui étudié par Skrabal puisque la raie 963 s'affaiblit, sur notre cliché, au point de devenir à peine visible, la raie 900, une des plus fortes du spectre de Skrabal n'est plus qu'une raie moyenne du nôtre, cependant que les raies 1195, 3009, 3072 s'accroissent au contraire, chez nous, de façon considérable.

Il n'est d'ailleurs rien moins que certain qu'il faille attribuer la raie 900 au noyau tétraméthylénique. Cinq de nos huit spectres et quatre des cinq spectres de Skrabal et Kohlrausch ont une raie moyenne entre 898 et 905 cm^{-1} .

De nombreuses raies, décrites par Skrabal dans le spectre de son mélange alcoolique, n'existent plus dans le nôtre ou bien y figurent avec une intensité très affaiblie. Il est logique de les attribuer au cyclobutanol. Nous les avons ci-dessous signalées par une astérisque :

(¹) Les clichés sur Superfulgur ont été obligeamment réalisés par M. Allard, sur l'appareil de l'Institut du Pin de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

(²) Des considérations purement matérielles ont considérablement retardé nos recherches depuis 1935 et sont responsables du retard apporté à la présente publication.

Spectre de $C_2H_5 \cdot CH_2OH$ + $C_2H_5 \cdot OH$	Spectre de $C_3H_7 \cdot CH_2OH$ (+ $C_2H_5 \cdot OH$?)	Spectre de $C_2H_5 \cdot CH_2OH$ + $C_2H_5 \cdot OH$	Spectre de $C_3H_7 \cdot CH_2OH$ (+ $C_2H_5 \cdot OH$?)
—	364 (f)	—	1154 (t)
? (*) 387 (1/2)	—	—	1171 (t)
? (*) 432 (1/2)	—	1196 (4)	1197 (TF)
483 (1)	483 (m)	? (*) 1240 (0)	—
(*) 609 (3)	—	—	1256 (t bande)
(*) 748 (2)	749 (t)	? (*) 1330 (1/2)	1136 (t)
—	773 (m)	? (*) 1383 (1/2)	—
(*) 789 (1)	—	—	1431 (m)
—	802 (m)	(*) 1448 (3)	—
829 (1)	836 (m)	1469 (1)	1465 (m bande)
? (*) 900 (6)	900 (m)	(*) 2884 (4)	2872 $\pm$ 8 (f bande)
928 (4)	927 (m)	(*) 2912 (7)	2921 $\pm$ 8 (f bande)
(*) 963 (6)	962 (t)	(*) 2943 (6)	2953 $\pm$ 8 (f bande)
996 (1/2)	997 (m)	(*) 2972 (6)	—
? (*) 1032 (0)	—	3009 (8)	3011 (TF)
(*) 1006 (2)	1101 (t)	3072 (3)	3076 (F)

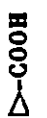
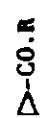
Nota : I. — Kohlransch précise l'intensité de ses raies par un chiffre compris entre 0 et 11 ; nous précisons celle des nôtres par les initiales habituelles t. f. m. F. TF. (très faible, faible, moyenne, forte, très forte).

II. — Une impureté possible de l'alcool préparé selon la méthode de Demjanow pourrait être soit l'alcool *n*-butylique soit l'alcool *i*-butylique, issus l'un et l'autre de l'ouverture du cycle par hydrogénation. L'alcool *i*-butylique bout nettement plus bas ($\Delta t = 14^\circ$) que le cyclopropyl-méthanol et pourrait en être séparé assez aisément par distillation. La séparation d'avec l'alcool *n*-butylique serait plus difficilement réalisable ($\Delta t = 6^\circ$). Nous avons vérifié qu'aucune des raies de l'alcool butylique ne se trouve dans le spectre décrit ci-dessus, sauf peut-être, dans la région 2870-2955, recouverte par trois larges bandes floues.

Raies du noyau triméthylénique.

Nous avons relevé ci-dessous, prises dans chacun de nos spectres, les raies les plus proches de celles présumées caractéristiques du noyau triméthylénique dans les carbures.

Raies effectives pour ($R = C_2H_5$)

Raies caractéristiques								
	1	2	3	4	5	6	7	8
740 f	744 F 762 t	694 t 758 m	751 TF	730 t 758 t	737 t (*) 778 f (*)	734 t 762 m	067 m 709 t	749 t
1200 F	1187 m 1224 t	1110 f 1215 t	1196 TF	1197 F	1194 m	1197 TF	1209 F	1197 TF
1450 f	1422 t 1450 TF	1420 t 1453 Fb	1438 m 1463 F	1430 m 1461 m	1451 f	1418 m 1454 mb	1444 F 1465 F	1431 m 1465 m
3000 F	2989 m 3037 m	2974 m (*) 3016 f (*)	3028 m 3057 f	3029 TF 3051 m	3019 f 3050 f	3013 F	3011 F	3011 TF
3065 F	3050 f 3117 m	3080 t (*)	3106 f	3078 m 3100 F	3091 F (*) 3114 t (*)	3093 mb	3080 m	3076 F

Nota : Le cliché 5 est très faible dans toute son étendue, le cliché 2 très faible vers les bleus ; les valeurs signalées (*) ont été empruntées aux spectres de Kohlransch.

Les clichés 1, 2, 3, 5, ont été réalisés sur Superfulgur. Ces plaques sont beaucoup moins sensibles au bleu que les Isochrom utilisées pour les clichés 4, 6, 7, 8. L'intensité des raies 3000 est donc systématiquement exaltée dans ces quatre derniers spectres par rapport à celles des mêmes raies dans les quatre premiers.

De l'examen de ce tableau ressort assez nettement que seules deux raies fortes, vers 1200 et 3020 cm^{-1} se répètent avec régularité, tout au moins pour les produits monosubstitués. Leur fréquence dépend peu de la nature du groupe substituant et cette constance est particulièrement remarquable pour la première de ces deux raies ($\Delta N \neq 3 \text{ cm}^{-1} < 15 \text{ cm}^{-1}$).

Une troisième raie, au delà de 3050 cm^{-1} , parfois élargie en bande, est également présente dans la plupart de nos spectres, mais seuls les clichés réalisés sur émulsion très sensible au bleu la montrent intense. Elle n'apparaît que très faiblement ou point du tout sur les autres. Elles n'est pas, autant que les deux précédentes, révélatrice de la présence d'un noyau cyclopropyle dans la formule d'un composé.

Vers 1450 cm^{-1} on trouverait plutôt qu'une raie faible, un ensemble de deux raies voisines ($\Delta N = 20 \text{ à } 30 \text{ cm}^{-1}$), assez fortes et parfois élargies en bandes, mais il est vraisemblable que l'une d'elles est la raie de vibration de CH rencontrée dans les spectres de presque tous les composés hydro-carbonés. Attribuer l'autre au cycle triméthylénique est assez hypothétique.

Lorsque plus d'un hydrogène du noyau triméthylénique est substitué par des groupements fonctionnels carbonés, la reconnaissance du cycle par simple dépouillement du spectre s'avère beaucoup plus douteuse. La raie 1200 en particulier, s'affaiblit énormément et la modification de sa fréquence est telle (peut-être se dédouble-t-elle?) qu'il n'est plus guère possible de lui faire jouer un rôle indicatif. Les raies 3000 subissent également un affaiblissement considérable et ne sont plus remarquables.

Les deux raies vers 1450, devenues d'intensité très inégale, subsistent avec élargissement éventuel en bande pour la plus intense.

Enfin on peut peut-être attribuer au cycle disubstitué une bande d'intensité moyenne située vers 850 cm^{-1} . Le peu d'exemples sur lequel cette affirmation repose ne permet pas, bien entendu, de l'énoncer avec rigueur. Elle corroborerait une observation de Kohlrausch (4).

Nous croyons donc, en conclusion à ce qui précède, être en demeure d'affirmer :

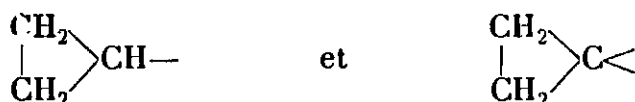
1° Que parmi les vibrations propres au noyau cyclopropane, deux seules se traduisent par des raies Raman telles qu'elles permettent l'identification précise de ce noyau. Ces raies, situées vers 1195-1200 cm^{-1} et 3000-3020 cm^{-1} , fortes dans les spectres des carbures, le restent dans ceux des substances à groupements fonctionnels oxygénés ou azotés divers, pourvu qu'au noyau triangulaire ne soit pas fixé plus d'un seul de ces groupements ;

2° Qu'il ne faut pas espérer reconnaître le noyau cyclopropane

par des raies définies dès qu'il porte plus d'un groupement fonctionnel. L'intérêt du spectre Raman, dans ce cas, est principalement de distinguer le dérivé cyclique d'un isomère éthylénique éventuel ou d'affirmer qu'il est exempt de cet isomère.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les symboles C_3H_5 et C_3H_4 représentant respectivement les deux assemblages nodaux :



Il est possible d'arriver à l'alcool $C_3H_5 \cdot CH_2OH$ à partir d'au moins trois origines différentes. Le schéma ci-dessous résume les diverses réactions que nous avons réalisées. (Voir p. 474).

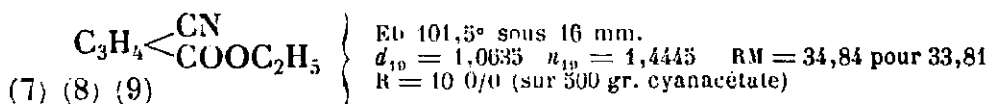
Tous les produits qui figurent sur ce tableau ont été déjà obtenus, souvent par plusieurs auteurs. La plupart du temps, leurs constantes ont été déterminées et le rendement de leur préparation précisé. Nous signalons ci-dessous nos résultats personnels, lesquels diffèrent parfois sensiblement de ceux antérieurement publiés.

Le passage d'une substance à la suivante fut, dans la majorité des cas, réalisé selon des méthodes connues, quelques modifications avantageuses à ces méthodes ayant été éventuellement apportées.

La transformation directe, selon C''' , du chloro-butyrate d'éthyle en cyclopropane-carboxylate, déjà signalée par nous comme réalisable (5) est, à la vérité, plus intéressante théoriquement que pratiquement car elle s'accompagne toujours d'une saponification importante des esters cyclique et acyclique ; elle conduit surtout à un mélange d'acide cyclopropane-carboxylique et de butyrolactone.

Détails expérimentaux.

Reaction A'. — Méthode Carpenter (7).

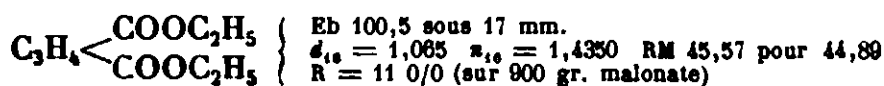


Spectre Raman :

198 (f)	744 (F)	1160 (t)	1736 (F)
224 (TF)	762 (t)	1187 (m)	2197 (f)
278 (f)	819 (t)	1224 (t)	2251 (TF)
335 (TF)	850 (TF bande ?)	1277 (TF)	2880 (f)
444 (f)	973 (TF)	1311 (t)	2943 (m)
453 (t)	1031 (F)	1362 (t)	2989 (m)
500 (F)	1058 (F)	1395 (t)	3037 (m)
541 (f)	1104 (m)	1422 (m)	3050 (f)
558 (TF)	1119 (m)	1450 (TF)	3117 (m)

Réaction B'. — Carpenter (7) opère en deux temps, avec isolement intermédiaire de l'acide nitrile (1). Il semble indispensable d'opérer selon ses indications (C_2H_5OH pouvant toutefois remplacer, sans inconvénient, CH_3OH comme solvant). Des essais de saponification par KOH en milieu hydro-alcoolique n'ont jamais pu nous conduire au diacide pur, mais seulement à des mélanges de ce diacide avec des produits azotés.

Réaction A. — Méthode Perkin (10).



(4) (7) (8) (10) (11)

Spectre Raman (*):

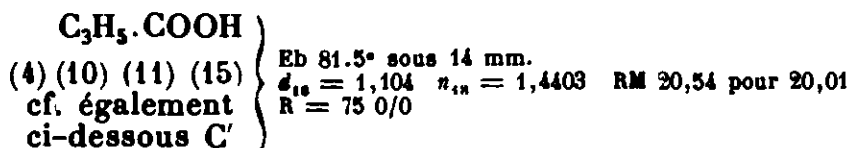
144 (t)	694 (t)	1032 $\pm$ 8 (F bande)	1323 (m)
258 (t)	758 (m)	1110 (f)	1397 (t)
381 (f bande)	855 $\pm$ 5 (m bande)	1215 (t)	1420 (t)
421 (t)	915 $\pm$ 5 (m bande)	1273 (t)	1453 $\pm$ 9 (F bande)
509 (f)	973 (m)	1304 (m)	1470 (m)

+ raies illisibles vers 3000

Réaction B. — Selon Perkin (10). La chauffe avec KOH alcoolique (200 g. par litre) peut être réduite sans inconvénient à une heure (au lieu de quatre). La recristallisation dans l'acétate d'éthyle est préférable à celle dans le chloroforme (trop peu sol.) ou l'éther (trop sol.).



Réaction C. — Au lieu de suivre les indications de Perkin (10) il est beaucoup plus avantageux de chauffer à flamme nue, de petites portions (5 à 18 g.) du diacide précédent, dans un petit ballon de pyrex, tubulé sur le col. Le mono-acide distille incolore; tout traitement au noir animal et au carbonate de potassium devient inutile. Le résidu non distillé est infime.

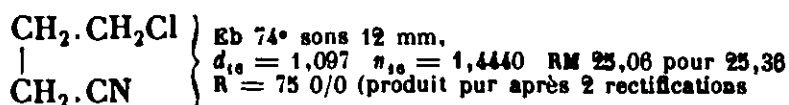


Spectre Raman (*):

284 (f)	758 (t)	1108 (f)	1655 $\pm$ 9 (m bande)
410 (t)	783 (m)	1140 (t)	2878 (t)
472 (m)	830 (TF)	1197 (TF)	2933 (t)
508 (f)	876 (t)	1240 (f)	2979 (t)
624 (t)	906 (m)	1305 (t)	3029 (TF)
648 (t)	939 (F)	1369 (f)	3051 (m)
675 (f)	1040 (m)	1430 (m)	3078 (m)
730 (t)	1076 (t)	1461 (m)	3100 (F)

(1) Incidemment nous avons vérifié que le point de fusion de l'acide nitrile est bien 149° et non 140° comme signalé parfois (8),

Réaction A". — La méthode Gabriel (16) est préférable à celle des Organic Syntheses (17) et donne un rendement au moins égal si l'on remet en fabrication les alcools contenant une assez forte quantité de chlorobromure entraîné. On signale dans la littérature (16) (17) (21) (30) les constantes les plus disparates pour le chloro-4 butyronitrile. Celles de notre produit sont les suivantes :

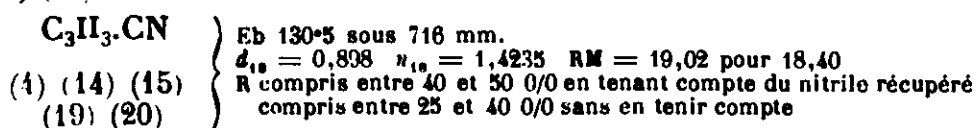


Réaction B". — Selon Dalle (19), avec quelques modifications. Le nitrile chloré tombe rapidement (20 g. en 1 à 3 minutes) sur de la potasse pulvérisée mêlée soit à de la grosse ponce soit à des fragments de marbre et portée à 180-190°. On recueille un mélange aqueux d'odeur fortement ammoniacale qu'on dilue d'éther et sèche sur CaCl_2 . Sa rectification conduit au nitrile cyclique attendu et, en queue, à une quantité assez notable (10 à 30 0/0 du nitrile-chloré initial.

Le produit resté dans le ballon à distiller, repris par l'eau, acidulé et extrait à l'éther (opérations plus aisées à réaliser lorsqu'on prend le marbre comme support pour la potasse) conduit à une quantité importante (14 à 17 0/0) d'un mélange d'acide cyclopropane-carboxylique et de butyrolactone. Ce mélange contient, d'après les résultats de titrages acidimétriques, environ 75 à 80 0/0 d'acide et le reste de lactone. La séparation parfaite des deux substances est très difficile et entraîne des pertes importantes de matière. Elle n'a été tentée qu'une seule fois et la butyrolactone caractérisée par son sel d'hydrazine à point de fusion connu (22).

Par la suite, le mélange acide-lactone fut toujours transformé par SOCl_2 , puis $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (réactions D et E ci-dessous) en mélange d'esters cyclopropane-carboxylique et chloro-butyrique, aisément séparables par simple rectification. Cette transformation se fait avec un rendement de l'ordre de 70 0/0 en ester cyclique.

Ajoutons enfin que des cristaux d'amide cyclopropane-carboxylique sont généralement retrouvés dans le ballon où l'on effectue la première rectification des produits acides. On les identifie aisément : recristallisés dans l'acétate d'éthyle, ils fondent à 123-124 (21) (23).



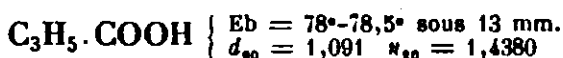
Spectre Raman (*):

225 (TF)	939 (TF)	1138 (m)	2284 (m)
473 (f)	1049 (F)	1463 (F)	3028 (m)
526 (F)	1095 (f)	1644 (f)	3037 (f)
751 (TF)	1134 (m)	2130 (f)	3106 (f)
823 (TF)	1196 (TF)	2185 (m)	
880 (TF)	1348 (F)	2242 (TF)	

Remarque. — Le spectre ci-dessus présente une raie faible à 1644 cm^{-1} . Cette raie anormale est vraisemblablement due à la pré-

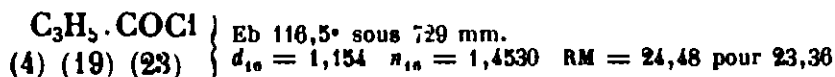
sence, dans notre nitrile, d'un peu d'amide $C_3H_5 \cdot CONH_2$ entraîné à la rectification. Le nitrile de Skrabal est exempt de cette impureté car il ne présente pas, dans son spectre, de raie vers 1600. Il est donc préférable, à tous point de vue de transformer le nitrile-chloré en nitrile cyclopropanique par la méthode de Cloke (20) puisque le rendement est meilleur (75 à 90 0/0) et le produit obtenu plus pur.

Réaction C'. — Méthode Henry (14). Conduit à l'acide à côté de petite quantité d'amide. Bon rendement (80 0/0). L'acide est obtenu très pur (P. M. 86,5 théor. 86). Ses constantes sont légèrement différentes de celles du produit résultant de la réaction C (ci-dessus).



Les spectres Raman de deux échantillons d'acide, d'origine différente, sont cependant absolument identiques à l'exception de quatre raies faibles ou très faibles (410-675-876-1240) que ne fournit pas l'acide issu du nitrile. L'acide obtenu suivant la méthode de Perkin, s'il n'est pas absolument pur, ne contient donc que des traces à peine sensibles de produits étrangers [butyrolactone ? (10)].

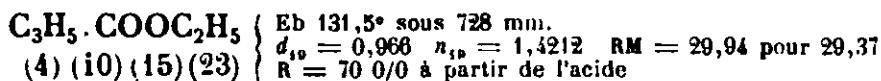
Réaction D. — L'action de $SOCl_2$ a été préférée à celle de PCl_5 . Nous n'avons qu'une seule fois tenté l'isolement du chlorure d'acide :



Par la suite, le mélange brut de chlorures revenu à la température ambiante a toujours été directement traité par l'alcool absolu, les réactions D et E se succédant ainsi sans manipulations intermédiaires.

Nous avons également opéré de même avec les mélanges acide-lactone en provenance des réactions B'' ci-dessus et C''' ci-dessous.

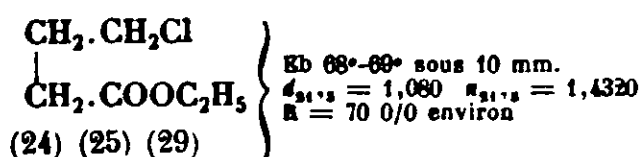
Réaction E. — L'addition, goutte à goutte, d'alcool absolu au chlorure d'acide (23) brut ou pur conduit à l'obtention de cyclopropane-carboxylate d'éthyle. Lorsqu'on utilise, au départ, des mélanges d'acide triméthylénique et de butyrolactone (cf. D ci-dessus), les queues de rectification contiennent l'ester chloré $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aisément récupérable.



Spectre Raman (*) :

357 (f)	948 (f)	1726 (f)	
829 (f)	1032 (f)	2981 (f)	
860 (f)	1194 (m)	3019 (f)	
903 (f)	1451 (f)	3050 (f)	(Cliché très faible)

Réaction B''. — Action de HCl sur la solution alcoolique de nitrile (24) froide puis bouillante.



Quelques grammes d'un produit cristallisé peuvent être également isolés par extraction prolongée à l'éther du mélange réactionnel. Après purification dans l'acétate d'éthyle bouillant, on les obtient fondant à 96-97°.

Ils constituent l'amide $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ déjà décrite par Henry (24) mais pour laquelle cet auteur indique un point de fusion nettement trop bas (88-90°).

Dosage de Cl Subst. 0,2238 AgCl 0,2632 Cl 28,8 pour 29,2

Réaction C''. — Déjà décrite antérieurement (5) La substitution du marbre à la ponce comme support pour la potasse est, là encore, avantageuse à cause de la plus grande facilité de traitement des résidus non distillés. Malgré tout, on n'obtient que peu d'ester triméthylénique (10 à 15 0/0) accompagné d'alcool (provenant d'une saponification importante des divers esters présents) et de chlorobutyrate intact (15 0/0 environ). Le traitement des résidus non distillés fournit, par contre, de 50 à 60 0/0 d'un mélange d'acide cyclopropane-carboxylique et de butyrolactone (à 60 0/0 environ d'acide).

Les pertes sont importantes ; elles sont de l'ordre de 20 à 30 0/0 du produit traité.

Conclusion. — La comparaison des diverses méthodes propres à fournir l'ester cyclopropane-carboxylique entraîne les conclusions suivantes :

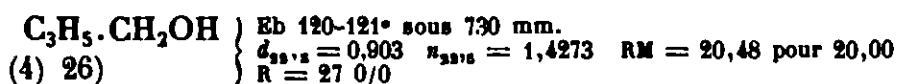
Suite	A. B. C. D. E	Rendement final	10.86 75 70 = 4,5 0/0
—	A'. B'. C. D. E	—	11.93,5.75.70 = 5,4 0/0
—	A''. B''. C''. D. E	—	75.(11 + 45.80).70 = 24,6 0/0
—	A''. B''. C'''	—	75.70.(12 + 33.70) = 18,5 0/0

Il est donc nettement plus avantageux de réaliser la synthèse du noyau triméthylénique à partir du chloro-1-bromo-3-propane plutôt qu'à partir des dérivés maloniques. Encore n'avons-nous pas tenu compte, dans les calculs qui précèdent, du fait qu'au cours des réactions B'' et C'' se forme de la butyrolactone, laquelle peut à nouveau rentrer dans le cycle des réactions après transformation en chloro-4-butyrate d'éthyle. Les rendements de 18 et 24 0/0 sont donc l'un et l'autre des minima. Notons d'ailleurs que la préparation du nitrile $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ par une autre méthode que celle à laquelle nous avons eu recours (cf. réaction B'') eût permis de doubler presque le chiffre de 24,6.

Réaction F. — Opérant selon les indications de Demjanow (26) nous n'avons, de beaucoup, pu obtenir le rendement indiqué par l'auteur : 85 g. d'ester pur n'ont pu nous donner que 13 g. d'alcool pur au lieu des 21 g. annoncés.

Des eaux alcalines, après entraînement de l'alcool, on peut récupérer un produit acide que son point d'ébullition et son poids mo-

léculaire caractérisent comme l'acide cyclopropane carboxylique ($R = 20$ 0/0 environ).



Spectre Raman (*): cf. p.

Signalons que le spectre Raman d'un échantillon d'alcool conservé depuis deux ans est absolument identique à celui de l'alcool fraîchement préparé. L'alcool ne s'isomérisé ou ne s'altère donc pas spontanément, du moins avec rapidité

Nota: Nous nous proposons éventuellement de transformer l'alcool cyclopropyl-méthylque en aldéhyde puis en alcool secondaire afin d'ajouter l'étude de ces dérivés à celles qui précèdent. Il ne nous a pas été possible de reproduire l'oxydation chromique décrite par Demjanow avec un rendement convenable: 20 g. d'alcool nous ont fourni à peine 1 cm³ d'une substance volatile:

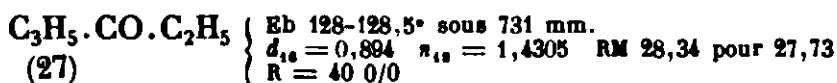


sans doute en majorité constituée par du cyclopropyl-méthanal, mais dont nous avons dû, en raison de sa faible quantité, abandonner l'étude.

Transformation du nitrile $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CN}$ en cétone $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Très aisée par action du bromure d'éthyle-magnésium (27). Des rectifications ne suffisent cependant pas à fournir la cétone pure. Un palier très net à $127,75-128^\circ$ sous 734 mm. ($R = 64$ 0/0) est en réalité un mélange de nitrile intact et d'éthyl-cyclopropyl-cétone, ainsi qu'il résulte de l'examen de son spectre Raman (les raies du nitrile et particulièrement 526 et 2242 y sont très aisément reconnaissables).

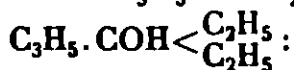
La cétone et le nitrile ont été séparés par une ébullition de cinq heures avec une solution de soude (12 g. NaOH-200 g. eau-40 g. mélange) au bain-marie, avec agitation énergique. De la solution sodique on retire de l'acide cyclopropane-carboxylique ($R = 12$ 0/0). La cétone, totalement exempte de produits azotés, est obtenue avec constantes suivantes:



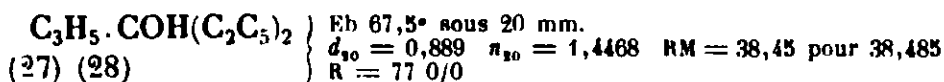
Spectre Raman:

389 (m)	881 (F)	1197 (TF)	2900 $\pm$ 10 (m bande)
473 (t)	964 (t)	1250 (t)	2943 (m)
570 (t)	986 (m)	1343 (f)	2979 (m)
734 (t)	1020 (m)	1388 (f)	3013 (F)
762 (m)	1092 (f)	1418 (m)	3093 $\pm$ 5 (m bande)
792 (f)	1123 (f)	1554 $\pm$ 5 (m bande)	
824 (m)	1139 (f)	1701 (m)	

Transformation de la cétone $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ en alcool:



Très aisée par le bromure d'éthyle-magnésium (28).



Spectre Raman :

357 (f)	769 (t)	1040 (m)	2883 (m)
407 (f)	793 (t)	1070 (m)	2934 $\pm$ 10 (F bande)
460 (t)	825 (f)	1209 (F)	2968 (m)
510 (t)	867 (F)	1272 (f)	3011 (F)
537 (t)	900 (f)	1343 (t)	3080 (m)
572 (t)	944 (F)	1382 (t)	
673 (t)	970 (F)	1441 (F)	
687 (m)	1019 (m)	1465 (F)	

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LESPIEAU, BOURGUEL, WAKEMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1932 (4), 51, 400.
- (2) RAMBAUD, *C. R.*, 1935, 200, 2049.
- (3) RAMBAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 (5), 5, 1552.
- (4) KOHLRAUSCH et SKRABAL *Monatsh.*, 1937, 70, 377, 398, 420.
- (5) KOHLRAUSCH et SKRABAL, *Bull. Soc. Chim.*, Docum. C. P. 182, 1939.
- (6) DEMJANOW et DOJARENKO, *Ber.*, 1907, 40, 4397.
- (7) CARPENTIER, *J. Chem. Soc. London*, 1899, 75, 927.
- (8) BARTHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1906 (3), 35, 41.
- (9) ALLAN et BOYER, *Can. J. Research*, 1933, 9, 159.
- (10) PERKIN, *J. Chem. Soc. London*, 1885, 47, 807.
- (11) ADICKES, BRUNNERT, LÜCKER, *J. prakt. Chem.*, 1931, 130, 163.
- (12) DOX et YODLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 2097.
- (13) MITCHELL et THORPE *J. Chem. Soc. London*, 1910, 97, 1000.
- (14) HENRY, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1899, 18, 229.
- (15) BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1929, 38, 133.
- (16) GABRIEL, *Ber.*, 1890, 23, 1771 et 1909, 42, 1252.
- (17) *Organic Syntheses*, t. 8, p. 52.
- (18) DALLK, *Chem. Z.*, 1902, I, 913.
- (20) CLOKE, ANDERSON, LACHMANN et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 2791.
- (21) LIPP, BUCKREMER et SBELES *Ann. der Chem.*, 1932, 499, 1.
- (22) CARRIÈRE, *Ann. de Chim.*, 1922 (9), 132, 17.
- (23) KISHNER, *Chem. Z.*, 1905, I, 1703.
- (24) HENRY, *Bull. Soc. Chim.*, 1886 (2), 45, 341.
- (25) WOHLÖMUTH, *Ann. Chim.*, 1914 (9), 2, 306.
- (26) DEMJANOW et FORTUNATOW, *Ber.*, 1907, 40, 4397.
- (27) BRUYLANTS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1909, 28, 187 et *Ann. Soc. Se. Belg.*, 1927, 47, 27.
- (28) BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1927, 36, 153.
- (29) KARVONEN, *Chem. Z.*, 1919, III, 808.
- (30) CONANT, SEOUR, KIRNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 48, 1882.

(Faculté des Sciences de Clermont
Laboratoire du P. C. B.

N° 40. — Condensation des imines aromatiques avec les aldéhydes grasses; par Charles MAYER.

(2.8.1939.)

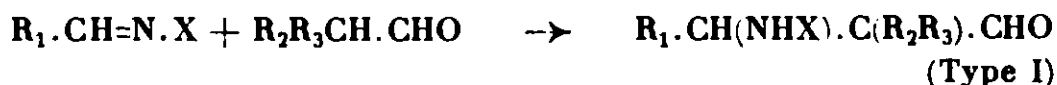
Les imines aromatiques se condensent avec les aldéhydes grasses pour donner des produits d'addition qui, dans certains cas, conduisent à des réactions secondaires qui varient suivant la nature des produits mis en œuvre.

Partie théorique.

Dès 1904, j'ai signalé que la benzylidène aniline se condensait facilement avec l'aldéhyde isobutylique pour donner deux composés, l'un fondant à 165° et l'autre à 110°. (Charles Mayer, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, p. 953).

La réaction, du moins dans sa première phase, est tout à fait analogue à la réaction générale que j'ai indiquée pour les cétones méthylées (Charles Mayer, *Bull. Soc. Chim.* 1905, p. 157).

De même que les cétones $\text{CH}_3\text{.CO.R}$ donnent avec les imines $\text{R}_1\text{-CH=N-X}$ des cétones β -aminées $\text{R}_1\text{-CH(NH.X)-CH}_2\text{-CO-R}$, les aldéhydes grasses donnent aussi, dans une première phase, une aldéhydes β aminée :



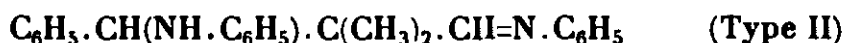
C'est ce que j'ai constaté, par exemple, dans le cas de l'action de l'aldéhyde isovalérique sur la benzylidène paratoluidine.

Mais avec les aldéhydes dont l'aptitude réactionnelle est plus grande, il se produit ensuite des réactions secondaires. C'est le cas notamment de l'aldéhyde isobutylique).

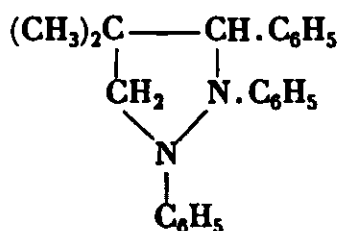
Ainsi, avec l'aldéhyde isobutylique et la benzylidène aniline, le produit normal :



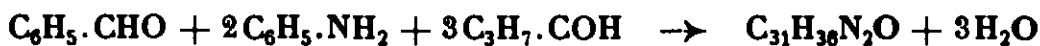
réagit ensuite sur une seconde molécule de benzylidène aniline en libérant une molécule de benzaldéhyde tandis que l'aniline est fixée sur la fonction aldéhyde pour donner une amine imine 1.3 :



La structure des corps de ce type II est telle qu'ils devraient pouvoir se transformer facilement en dérivés de la pyrrazolidine si toutefois l'accumulation de trois noyaux benzéniques contigus n'amenait pas un empêchement stérique.

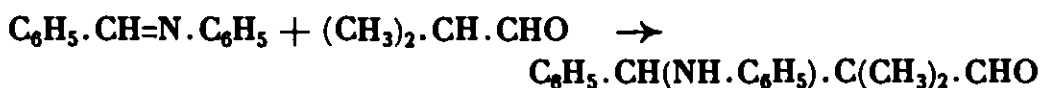


Mais l'action de l'aldéhyde isobutylique sur la benzyldène aniline n'est pas limitée à la formation d'un composé du type II. Il se produit, en effet, un composé plus complexe qui résulte de la condensation d'une molécule de benzaldéhyde avec deux molécules d'aniline et trois molécules d'aldéhyde isobutylique :



Voici comment il est possible de se représenter la formation de ce composé :

D'une part, la réaction normale que j'ai indiquée conduit à la formation d'un composé répondant au type I :



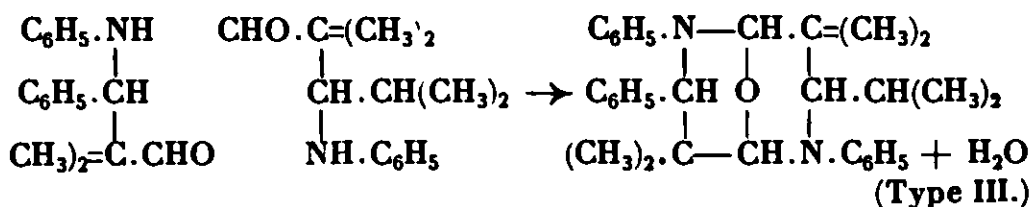
Mais, d'autre part, une molécule d'aldéhyde isobutylique se substitue à une molécule de benzaldéhyde dans la benzyldène aniline pour donner une molécule d'isobutyldène aniline :



Puis cette imine réagit normalement sur une autre molécule d'aldéhyde isobutylique pour donner encore un composé du type I :



qui se condenserait avec une molécule d'aldéhyde phénylanilino-diméthylpropylique de la façon suivante :



Toutes les condensations qui viennent d'être indiquées ont été effectuées suivant le même mode opératoire que j'avais employé pour les cétones méthylées, c'est-à-dire en abandonnant simplement à la température ordinaire les solutions alcooliques des réactifs. Dans le cas de certaines aldéhydes, comme l'aldéhyde isovalérique par exemple, la réaction demande un temps considérable : plus de six mois. En opérant par chauffage, la durée des réactions

est réduite mais, par contre, des réactions secondaires différentes sont susceptibles de se produire.

Une autre particularité intéressante, mise en évidence au cours de ce travail, est la facilité avec laquelle certaines aldéhydes se substituent à d'autres aldéhydes combinées à l'état d'imine. Ainsi, l'aldéhyde isobutylique se substitue très facilement à la benzaldéhyde dans la benzilidène aniline et il est vraisemblable qu'il se produit un équilibre analogue à ce qui se passe dans le cas de la solution d'un sel neutre en présence d'un acide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Condensation de l'aldéhyde isobutylique avec la benzylidène-aniline.

Si à une solution alcoolique de benzylidène aniline on ajoute de l'aldéhyde isobutylique, on constate au bout de un ou deux jours la formation d'un dépôt cristallin. Celui-ci étant recueilli, on s'aperçoit alors, cinq ou six jours après, qu'il s'est déposé une petite quantité d'un autre produit qui diffère du premier par sa solubilité dans l'alcool à chaud, ce qui permet de les séparer parfaitement.

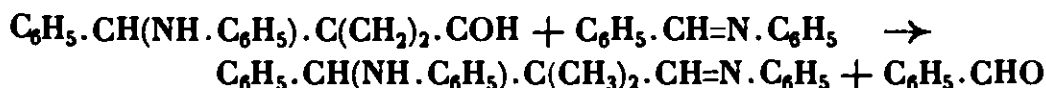
Le premier produit, après des lavages dans l'alcool bouillant suivis de cristallisation dans l'éther, donne de petits cristaux blancs fondant à 165°. Ils sont très solubles dans le benzène même à froid, très peu solubles dans l'alcool même à chaud.

Analyse. Trouvé	C 83,77	H 7,40	N 8,75
Calculé pour $C_{23}H_{24}N_2$	84,14	7,32	8,53

Ce composé correspond au type II. Il y a eu d'abord addition d'une molécule d'aldéhyde isobutylique à une molécule de benzylidène aniline pour donner de l'aldéhyde phénylanilinodiméthylpropylique :



puis cette aldéhyde se substituerait à la benzaldéhyde en se combinant à une molécule d'aniline pour donner la 3-phényl-3-anilino-2-diméthylpropylidène-aniline $C_{23}H_{24}N_2$:

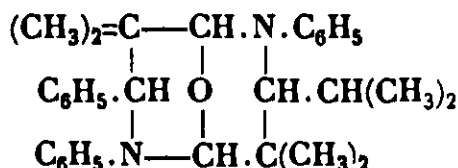


Pour 42 g. de benzylidène aniline et 35 g. d'aldéhyde isobutylique en solution alcoolique, la quantité obtenue du composé ci-dessus en une dizaine de jours est d'environ 20 g.

Le deuxième produit obtenu, après cristallisation dans l'alcool bouillant où il est très soluble et d'où il se dépose par refroidissement en belles lamelles incolores, fond à 110°.

Analyse. Trouvé	C 82,00	H 7,83	N 6,55	O 3,62
Calculé pour $C_{21}H_{22}N_2O$	81,93	8,37	6,16	3,51

L'atome d'oxygène que contient ce corps n'est plus à l'état aldéhydrique et une étude sommaire des propriétés de ce corps ne donne aucun fait qui s'oppose à la formule proposée :

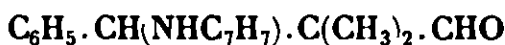


2. — *Condensation de l'aldéhyde isobutylique avec la benzylidène-paratoluidine.*

Un mélange équimoléculaire en solution alcoolique d'aldéhyde isobutylique et de benzylidène paratoluidine commence à laisser déposer, au bout d'un temps assez long (un ou deux mois), un dépôt cristallin qui s'accroît ensuite peu à peu. On obtient après recristallisation de petits cristaux blancs fondant à 175°. Ces cristaux sont facilement solubles dans le benzène à froid et encore davantage à chaud.

Analyse. Trouvé	C 84,28	H 7,96	N 8,31
Calculé pour $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$	84,27	7,86	7,86

Ce composé résulte de la condensation d'une molécule de benzylidène paratoluidine avec une molécule d'aldéhyde isobutylique, puis le composé intermédiaire :



fixe une molécule de paratoluidine pour donner finalement de la 3-phényl-3-tolylamino-2-diméthyl-propylidène-paratoluidine :



3. — *Condensation de l'aldéhyde isobutylique avec la pypéronylidène-aniline.*

Une solution alcoolique de 30 g. de pipéronal, 18,6 g. d'aniline et 15 g. d'aldéhyde isobutylique, abandonnée à la température ordinaire, laisse déposer peu à peu de petits cristaux blancs. Au bout d'un mois le rendement est d'environ 25 g.

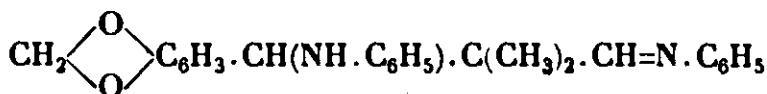
Le produit obtenu est très peu soluble dans l'alcool et le benzène même à chaud. Il se dissout facilement à chaud dans l'acide acétique cristallisable.

La solution acétique prend une magnifique coloration vert foncé intense. Par addition d'eau, il se forme un précipité vert foncé qui, après séchage, se dissout facilement dans le benzène.

Ce même produit vert se forme également peu à peu dans la solution mère qui a donné naissance au produit de condensation. Ce dernier, après lavage au benzène bouillant, se présente sous forme de petits cristaux blancs fondant à 220°.

Analyse Trouvé.....	C 78,08	H 6,61	N 7,53	O 7,78
Calculé pour $C_{24}H_{24}N_2O_2$	77,42	6,45	7,52	8,60

La formation de ce composé qui est le 3-méthylènedioxyphényl-3-anilino-2-diméthyl-propylidène-aniline :



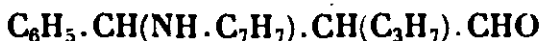
s'explique de la même façon que le composé précédent.

4. — *Condensation de l'aldéhyde isovalérique avec la benzylidène-paratoluidine.*

Ce n'est qu'au bout d'un temps très long, plus de six mois à un an, qu'une solution alcoolique de 10 g. de benzylidène-paratoluidine et 10 g. d'aldéhyde isovalérique a commencé à laisser déposer de gros cristaux légèrement solubles dans l'alcool à chaud. Point de fusion 137°.

Analyse. Trouvé.....	C 81,57	H 8,80	N 4,93	O 4,70
Calculé pour $C_{19}H_{23}NO$	81,13	8,18	4,98	5,69

Le produit de condensation répond au type 1. Il résulte simplement de l'addition d'une molécule d'aldéhyde isovalérique à une molécule de benzylidène paratoluidine pour donner le 2-isopropyl-3-paratolylamino-2-phényl-propanal :



N. B. — Les quantités de réactifs mises en œuvre dans ces diverses réactions ne correspondent pas à celles qu'il y aurait lieu de choisir pour obtenir les meilleurs rendements. En effet, les quantités employées ici ont été calculées en prévision de produits d'addition en quantité équimoléculaire, ce qui est loin d'être toujours le cas.

N° 41. — *Sur le dosage des bases déplaçables du soi ;*
par R. MAVRODINEANU.

(5.8.1939.)

On détermine les bases déplaçables en traitant le sol, avec une solution extractive.

Par ce traitement, une partie de la quantité totale de bases déplaçables passe dans la solution et une autre partie reste dans le complexe adsorbant du sol.

Pour la détermination exacte de la quantité qui reste fixée dans le complexe du sol, il est nécessaire de connaître le rapport qui existe entre cette quantité de bases restée dans le sol et la quantité de bases passée dans la solution extractive, étant donné que par de telles déterminations, l'expérience ne peut nous fournir rien, d'autre que des

valeurs qui représentent la quantité de bases passée dans la solution extractive.

Ce rapport peut être déterminé en appliquant le procédé des extractions répétées et en interprétant les résultats obtenus à l'aide de la formule de Saidel : $s = Ax_A + Rx_B$.

L'exactitude de cette formule peut aisément être contrôlée, si nous l'appliquons à un système connu, c'est-à-dire dans le cas où la quantité de bases déplaçables est connue, étant ajoutée par nous-mêmes.

Le dosage des bases déplaçables du sol par percolation, objet de tant d'essais, ne donne encore que des résultats approximatifs.

En effet ce procédé ne permet pas de saisir le moment où le phénomène d'échange fait place au phénomène d'hydrolyse, c'est-à-dire quand il faut arrêter les extractions.

Pour démontrer ce fait, nous nous servons des résultats expérimentaux obtenus par M. V. Ionescu et P. Stancovici et publiés dans un récent travail consacré au problème du déplacement des bases (1). Pour déterminer les bases déplaçables du sol, les auteurs utilisent seulement la technique de T. Saidel et Gh. Pavlovski (2).

En traitant 20 g. de sol avec 60 cm³ de ClNH_4 $n/10$, $n/1$ et $n/2$, et extrayant 20 cm³ de la solution clarifiée par centrifugation, les auteurs mentionnés ci-dessus ont obtenu, pour une série de 21 extraits répétés, les valeurs suivantes qui représentent la quantité de CaO trouvé pour 20 cm³ de l'extrait respectif.

Mg. de CaO contenus dans chaque extrait répété du sol Blaj (0 — 20 cm.)

Pour le cas où :

1° La concentration de la solution extractive de ClNH_4 , a été respectivement : 0,1, 1,0 et 2,0 normale.

2° Chacune des solutions ci-dessus a gardé la même concentration dans le système « sol-solution ».

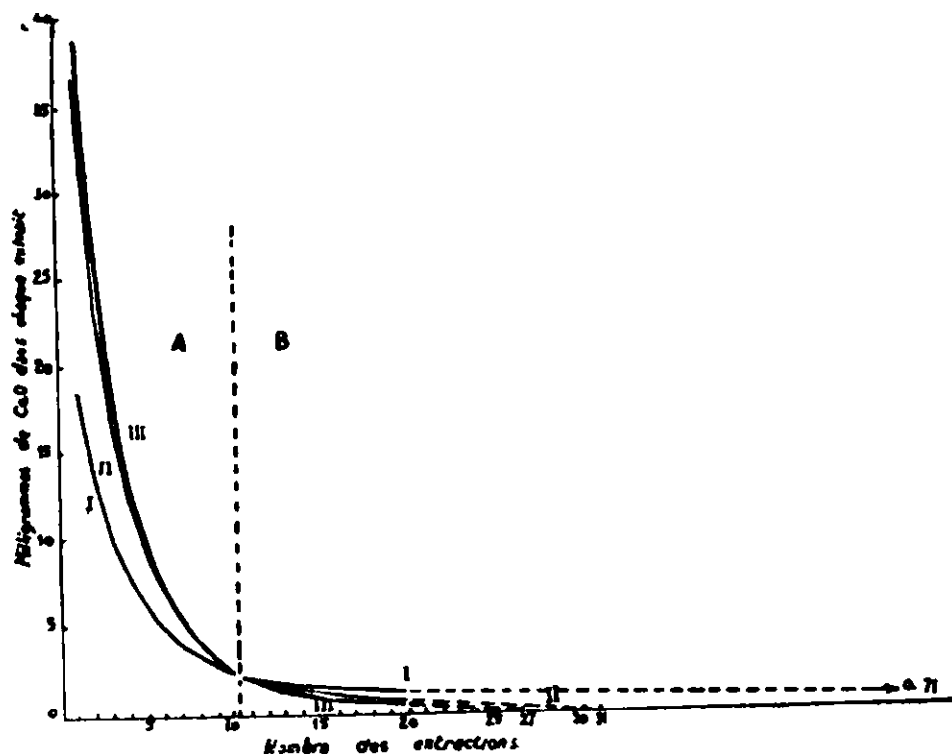
Le tableau de valeurs corrigées sur la base de la rectification des courbes inscrites à l'aide des données du tableau I.

Extraits répétés	Concentration initiale de la solution de ClNH_4			Extraits répétés	Concentration initiale de la solution de ClNH_4		
	0,1 n	1,0 n	2,0 n		0,1 n	1,0 n	2,0 n
a_1	19,08	37,20	39,06	a_{12}	2,15	1,73	1,70
a_2	13,91	25,62	27,00	a_{13}	2,05	1,48	1,45
a_3	10,35	17,25	18,72	a_{14}	1,95	1,40	1,35
a_4	7,90	12,99	13,55	a_{15}	1,85	1,31	1,24
a_5	6,18	9,55	9,90	a_{16}	1,75	1,23	1,14
a_6	5,00	7,00	7,38	a_{17}	1,65	1,11	1,01
a_7	4,10	5,14	5,32	a_{18}	1,54	1,03	0,92
a_8	3,40	4,03	4,10	a_{19}	1,43	0,95	0,80
a_9	2,85	3,18	3,20	a_{20}	1,40	0,85	0,70
a_{10}	2,40	2,51	2,52				
a_{11}	2,25	2,08	2,05	$a_1 - a_{20}$	93,19	137,64	143,11

Les quantités de calcium diminuent et deviennent de plus en plus faibles-

Dans le graphique I (courbes 1, *loc. cit.*, page 152) on voit la ligne qui représente la marche des extractions et qui est asymptotique

à l'axe des abscisses. Rien n'indique que l'extraction du calcium du sol finira à un moment donné. La supposition des auteurs que l'extraction du calcium du sol prendra fin à l'extraction 71 (pour la concentration de la solution extractive de ClNH_4 , $n/10$) ou à l'extraction 42 (pour ClNH_4 , $n/1$) ou enfin à l'extraction 32 (pour ClNH_4 , $2/n$) n'a aucune base, car alors il nous faudrait admettre que le phénomène de dissolution du calcium du sol étudié, souffre un changement aussi brusque qu'inattendu lors des extractions 72, 43 et 32.



Courbe 1.

La ligne horizontale du diagramme 1 change brusquement de direction et coupe l'axe des abscisses juste au point 71, 42 et 32.

Ceci ne peut être admis pour la simple raison que de ces 60 cm³ qui représentent le volume total de la solution extractive, on extrait 20 cm³ dans lesquels on dose le calcium, et que 40 cm³ de la solution extractive restent dans le vase de la centrifugeuse pour l'extraction suivante.

Si à l'extraction 71 on trouve une quantité quelconque de calcium, une quantité double resterait dans les 40 cm³ de solution extractive se trouvant dans le vase de la centrifugeuse et elle devrait être trouvée à l'extraction 72.

Autrement dit nous devrions admettre une nouvelle hypothèse pour expliquer la disparition si brusque du calcium resté lors de l'extraction 71. Mais pour de telles hypothèses nous n'avons encore aucune base.

Ayant admis que les extractions s'arrêtent à la 72^e, 42^e et 32^e, les auteurs calculent la quantité de calcium déplaçable dans le sol respectif, obtenant les valeurs suivantes : (*loc. cit.*, pages 156, tableau III).

Pour la solution extractive de NH_4 n/10.....	648,45 mg. CaO 0/0
— — NH_4 n/1.....	733,45 mg. CaO 0/0
— — NH_4 2/n.....	745,10 mg. CaO 0/0

Ce résultat expérimental démontre d'une manière parfaite qu'on ne peut appliquer le procédé de la percolation ou celui des extractions ordonnées, dans les cas précédents, sans suivre le phénomène d'échange des bases.

En d'autres termes, pour déterminer exactement les quantités de bases déplaçables dans le sol, nous devons connaître dans quel rapport se trouve la quantité totale de base déplaçable existant dans le sol, par rapport à la quantité de base passée dans la solution de l'extrait exécutée dans des conditions données. Connaissant ce rapport, nous pouvons, de la quantité de base extraite, déduire la quantité de base déplaçable restée dans le sol.

Nous procédons ainsi :

On ajoute à un échantillon de sol naturel, qui habituellement contient de très petites quantités d'ammonium déplaçable, des quantités connues et de plus en plus grandes de ClNH_4 . L'ion ammonium remplace les bases du sol, et de cette manière nous obtenons plusieurs échantillons de sol qui contiennent des quantités croissantes et connues de NH_4 déplaçable.

En traitant chaque échantillon du sol, ainsi obtenu, avec une solution extractive de ClK n/10 et en dosant l'ammonium dans chaque extrait, nous obtenons les quantités de NH_4 échangé avec le potassium de la solution extractive. Les quantités d'ammonium contenues dans le sol étant connues, et la quantité d'ammonium extraite étant déterminée, nous pouvons établir le rapport entre ces deux valeurs.

Le tableau II qui suit représente les résultats obtenus dans une telle série d'extractions.

A un nombre d'échantillons de sol de 20 g. on a ajouté des quantités croissantes de ClNH_4 (de 0,3 jusqu'à 2,1 milli-équivalents), ces échantillons ont été ensuite traités par un volume de 60 cm^3 ClK n/10. Après avoir agité 20 minutes on extrait 20 cm^3 de la solution limpide et dans chaque extrait, on détermine ensuite l'ammonium.

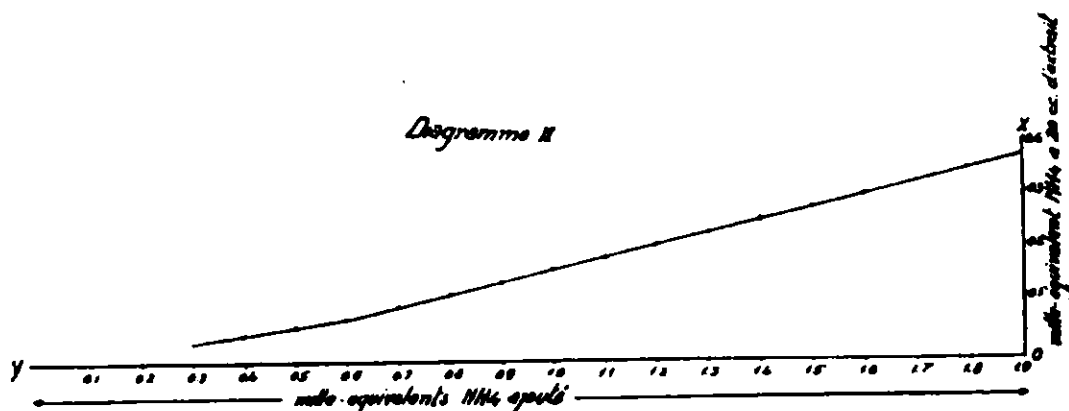
Dans le tableau suivant sont mentionnées les données obtenues :

TABLEAU II.

A 17 échantillons de 20 g. du même sol

on a ajouté NH_4 en mille- équivalents	on a trouvé NH_4 en 1/10 mille- équivalents à 20 cm^3 d'extrait	on a ajouté NH_4 en mille- équivalents	on a trouvé NH_4 en 1/10 mille- équivalents à 20 cm^3 d'extrait
0,3	0,36	1,2	2,20
0,4	0,56	1,3	2,41
0,5	0,60	1,4	2,63
0,6	0,83	1,5	2,90
0,7	1,05	1,6	3,12
0,8	1,23	1,7	3,35
0,9	1,48	1,8	3,59
1,0	1,72	1,9	3,85
1,1	1,94		

La représentation graphique de ces résultats donne deux lignes droites, comme il résulte du diagramme II.



Ce diagramme représente la variation des quantités d'ammonium dans les extraits en fonction de la variation de l'ammonium déplaçable du sol.

Cette variation peut être réalisée aussi en faisant seulement une série d'extraits répétés avec $\text{ClK } n/10$, d'un seul échantillon de sol auquel on a ajouté une quantité connue d'ammonium (ClNH_4).

Par exemple le tableau III représente les résultats obtenus aux extractions répétées de NH_4 -ion à partir de 20 g. de sol auxquelles on a ajouté 1,8 milli.-équivalents de NH_4 . Le sol a été traité ensuite avec 60 cm^3 $\text{ClK } n/10$, on a agité 15 minutes et après clarification par centrifugation on a extrait 20 cm^3 de la solution limpide dans laquelle on a déterminé ensuite l'ammonium par la méthode titrimétrique au formol.

Aux 40 cm^3 de solution restés dans le verre de centrifuge on a ajouté 20 cm^3 de la solution fraîche de ClNH_4 et après une nouvelle agitation et centrifugation on a pipeté le même volume de 20 cm^3 dans lesquels on a déterminé de nouveau l'ammonium. Ces opérations ont été répétées 9 fois.

Le premier extrait, analysé, contient 0,36 milli.-éq. ammonium.

Pour le deuxième extrait il reste dans le système $1,8 - 0,36 = 1,44$ milli.-éq. d'ammonium et en 20 cm^3 d'extrait on a trouvé 0,28 milli.-éq. d'ammonium.

Pour la troisième extraction il est donc resté dans le système $1,44 - 0,28 = 1,16$ milli.-éq. NH_4 , et en 20 cm^3 d'extrait on a trouvé 0,21 milli.-éq. NH_4 et ainsi de suite.

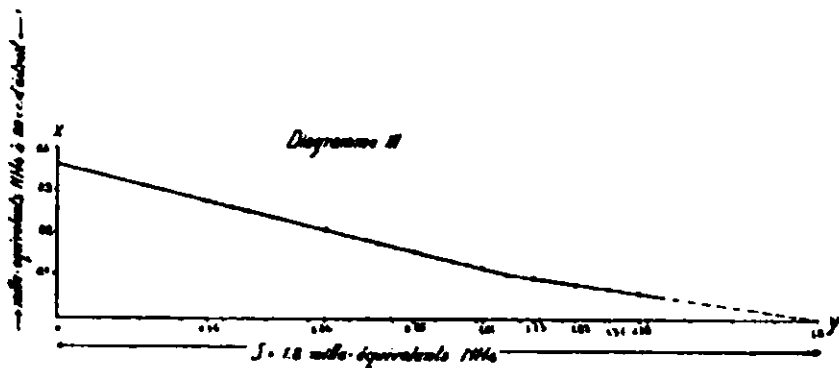
Le III^e tableau montre ces résultats.

TABLEAU III'.

Extraction	I,	le sol contient	1,8	mil/éq. NH_4	0,360	mil/éq. NH_4
—	II,	—	$1,8 - 0,36 = 1,44$	—	 0,280	—
—	III,	—	$1,44 - 0,28 = 1,16$	—	 0,210	—
—	IV,	—	$1,16 - 0,21 = 0,95$	—	 0,160	—
—	V,	—	$0,950 - 0,16 = 0,79$	—	 0,120	—
—	VI,	—	$0,79 - 0,12 = 0,67$	—	 0,100	—
—	VII,	—	$0,67 - 0,10 = 0,57$	—	 0,081	—
—	VIII,	—	$0,57 - 0,08 = 0,49$	—	 0,070	—
—	IX,	—	$0,49 - 0,070 = 0,42$	—	 0,060	—

Donc, dans le cas des extractions répétées faites sur le même échantillon, nous pouvons suivre la variation de la quantité de NH_4 en extrait, en fonction de la variation de la quantité totale de NH_4 du sol.

La représentation graphique donnée dans le diagramme III, nous permet de suivre la marche du phénomène, représenté ici également par deux lignes droites qui s'entrecoupent.



Sur ces résultats expérimentaux, qui ont été répétés pour les cations Ca, Mg, Na et K, on déduit que la marche du phénomène d'échange ne peut être représentée que par un système de deux lignes droites.

L'interprétation mathématique des phénomènes d'échange de bases est donnée par la formule de Saidel (3).

$$a = Ax_A + Dx_D \quad \text{ou} \quad a = Sx$$

où « a » représente la quantité de base passée en extrait, « S » la quantité totale de base déplaçable et « x » le rapport entre « a » et « S ».

Dans le cas général « A » et « D » sont les composants de « S ».

La détermination exacte des quantités de base déplaçable du sol s'établit sur la base de cette interprétation du phénomène d'échange.

Nous procédons ainsi :

20 g. de sol sont traités par 60 cm³ de solution extractive (ClNH_4); on agite pendant un temps déterminé et toujours le même (20 min.) on clarifie par centrifugation (5 min.) et, de la solution limpide, on extrait 20 cm³ (ou 40 cm³) qui constituent l'extrait I dans lequel sera déterminé le cation qui nous intéresse.

Dans les 20 cm³ (respectivement 40 cm³) restés dans le récipient de la centrifugeuse, on ajoute 20 cm³ (respectivement 40 cm³) de la solution extractive fraîche de ClNH_4 (ou $\text{ClK} \cdot \text{CH}_3\text{COOCa}$) et après avoir agité de nouveau pendant 20 minutes on clarifie la suspension obtenue par centrifugation. De la solution limpide on extrait de nouveau 20 cm³ qui constituent l'extrait II. On répète ces opérations procédant exactement de la même façon 6-7 fois. On obtient ainsi 6-7 extraits répétés dans lesquels s'effectue la détermination du cation déplaçable que nous poursuivons.

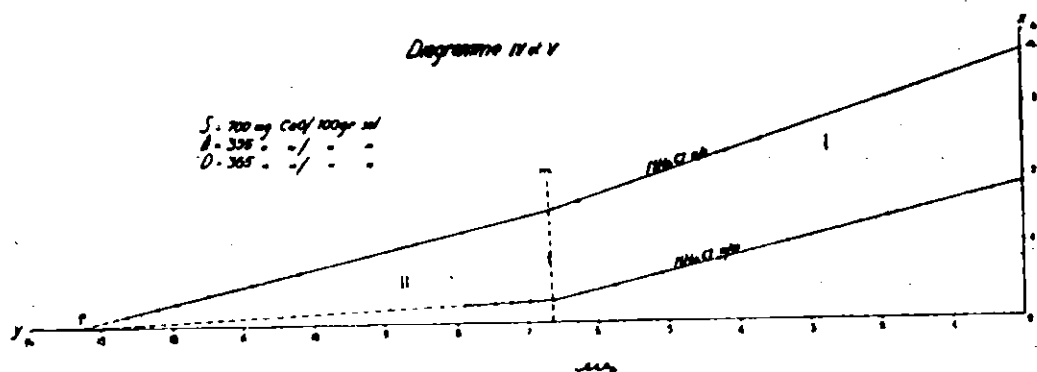
Nous ne connaissons pas *a priori* la quantité totale de S de base déplaçable du sol, mais ceci ne nous empêche pas de construire le diagramme qui représente le rapport entre la quantité *a* de base déplaçable trouvée dans l'extrait et la quantité totale S de base déplaçable du sol.

Pour cela, il suffit de connaître la variation de la quantité totale de base déplaçable du sol d'un extrait à l'autre et ceci nous l'apprenons en dosant la quantité de base passée dans la solution et écartée du système sol-solution extractive.

Sur un système de coordonnées xoy nous portons sur l'ordonnée ainsi que sur l'axe des abscisses la valeur trouvée à la première extraction a_1 et à la distance a_1 sur l'axe des abscisses, nous élevons la valeur a_2 , sur l'ordonnée. Du point $(a_1 + a_2)$ sur l'abscisse nous élevons sur l'ordonnée la valeur a_3 . En continuant de la même manière, nous élevons du point $(a_1 + a_2 + a_3)$ sur l'abscisse le point a_4 sur l'ordonnée, etc.

Après avoir uni les points ainsi obtenus à l'aide de deux lignes droites, pour le cas général, nous obtenons deux segments a_1-m , $m-p$, qui croisent l'axe des abscisses au point p . Le segment $o-p$ sur l'axe des abscisses représente la quantité de base déplaçable S à 20 g. du sol.

En appliquant ces considérations aux résultats expérimentaux obtenus par M. V. Ionescu et P. Stancovici du tableau I, nous obtenons les diagrammes IV et V.



L'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide du diagramme montrent que le segment I représente la quantité de CaO facilement déplaçable (A de la formule $a = Ax_A + Dx_D$) est égal à 335 mg. CaO facilement déplaçable à 100 g. sol.

Cette constatation apparaît indépendamment de la concentration de la solution extractive. C'est-à-dire qu'on obtient la même valeur de 335 mg. CaO facilement déplaçable à 100 g. du même échantillon du sol, tant dans le cas du traitement du sol avec solution de CINH_4 $n/10$ que dans le cas de traitement du sol avec une solution de CINH_4 $n/10$ ou $2n$.

En ce qui concerne le segment II *m.p.*, qui représente la quantité de CaO difficilement déplaçable, il ne peut être saisi avec assez de précision dans le cas du traitement du sol avec la solution de CINH_4 $n/10$, mais la marche du phénomène dans le cas de l'extraction du sol avec des solutions plus concentrées $n/1-2n$ de

CINH_4 est assez évidente. La quantité de calcium difficilement déplaçable (D de la formule $a = Ax_A + Dx_D$), est égale dans ce cas à 365 mg. CaO à 100 g. sol.

La quantité totale S de calcium déplaçable à 100 g. sol analysé est donc égal à :

$$335 + 365 = 700 \text{ mg. CaO à 100 g. sol.}$$

Les quantités de calcium extraites ultérieurement, qui ne s'encadrent pas dans le diagramme, et donc ne correspondent pas à la marche normale des phénomènes d'échange, ne sont pas des bases déplaçables et proviennent de processus d'hydrolyse des composés difficilement solubles du sol.

En conclusion nous pouvons dire que la détermination exacte des quantités de bases déplaçables du sol est possible seulement en connaissant les lois qui régissent la marche des phénomènes d'échange.

Sans ses connaissances toute détermination serait plus ou moins approximative.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) M. V. IONESCU et P. STANCOVICI, *Bull. Soc. Chém. France*, 1939, 6, 149-166.

(2) T. SAIDEL. Aot. IV^e conf. Inst. Péd., Rome, 1924, 2.556. — Comptes rendus des séances Inst. Géologique de Roumanie, V, IX, 1920-1931, Bucarest, 1926.

(3) T. SAIDEL, Sigmond Sonderheit, Budapest. 1933, 6, 479-500.

(4) SAIDEL, *Annales Inst. Géologique*, Bucarest, 1934, 13, 707-775.

(5) T. SAIDEL et G. PAVLOVSKI, *Annales Agronomiques*, 1931, p. 642 ; 1932, p. 459.

(6) G. PAVLOVSKI, *Annales Inst. de Recherches agronomiques de Roumanie*, 1934, 6, 276 ; 1936, 3, 389 ; 1937, 9, 151.

(7) SAIDEL et Gh. PAVLOVSKI. Solubilisation et absorption du potassium et de l'acide phosphorique du sol. *Annales Inst. de Recherches agronomiques de Roumanie*. 1937, 9, 151.

(8) Gh. PAVLOVSKI et R. MAVRODINEANU. Méthode chimique pour la recherche du sol 1938.

Institut des Recherches agronomiques, Bucarest (*).

(Institut des Recherches agronomiques de Roumanie,
Section de Chimie Agricole, Bucarest.)

N° 42. — Influence des variations de température sur le pouvoir adsorbant des charbons actifs; par A. RAMAT.

(9.8.1939.)

Les contrôles d'efficacité effectués sur des charbons actifs avant et après un long stockage ont permis de déceler parfois chez ceux-ci des pertes du pouvoir adsorbant vis-à-vis des gaz. Dans le présent mémoire, j'expose les résultats de vieillissements artificiels opérés sur des charbons adsorbants pour masques, résultats qui confirment partiellement les faits d'expérience observés.

(*) Paru en roumain.

Le vieillissement des charbons actifs, phénomène actuellement connu, mais très discuté, semble à première vue ne devoir être dû qu'à l'influence de la température. Le charbon est soumis à des variations maxima de -20 à $+50^{\circ}$, variations assez lentes, par suite de la mauvaise conductibilité du charbon. Les désorptions et adsorptions successives d'air et d'eau résultant de ces variations de température ne peuvent être considérées comme causes de vieillissement. En effet, les charbons employés dans les récupérations de vapeurs de solvants, qui sont soumis quotidiennement à une désorption par la vapeur surchauffée, ne perdent que très peu et après un long temps d'emploi, leur pouvoir adsorbant. Pour cette même raison, on ne peut admettre que le phénomène soit une conséquence des petites élévations de température ($+50^{\circ}$) que peut subir le charbon. Au contraire des abaissements à -20° faisant passer l'eau de l'état liquide à l'état solide, peuvent produire de petites craquelures dans les grains. Le réseau capillaire serait ainsi développé, ce qui amènerait des changements dans le pouvoir adsorbant.

Le charbon utilisé pour ces essais est du charbon activé physiquement, granulé et dépoussiéré (type charbon à masques).

Les mesures d'efficacité ont été effectuées, en phase gazeuse, avec le phosgène et la chloropicrine, en phase liquide avec des solutions d'iode N/20.

Le charbon, avant l'essai d'efficacité, est desséché à l'étuve à 120° jusqu'à avoir une humidité inférieure à 0,3 0/0. Pour un même adsorbé, les conditions d'essai sont exactement les mêmes; le tassage est identique et est vérifié par la résistance au passage de l'air (7 ± 1 m/m d'eau).

Comme détecteurs de l'adsorbé au point de rupture, on utilise pour le phosgène le papier à la paradiméthylaminobenzaldéhyde, pour la chloropicrine la solution amidonnée d'iodure de potassium (après décomposition par passage dans un tube de quartz chauffé au rouge).

En phase liquide, on laisse en contact une heure le charbon pesé sec avec une quantité déterminée de solution d'iode N/20. On décante et filtre sur laine de verre, on lave par 100 cm^3 d'eau et on titre par l'hyposulfite de sodium N/20 l'iode non décoloré.

A titre indicatif, voici les résultats obtenus dans deux essais sur un même charbon :

Iode N/20 : 100 cm^3 . — Charbon 10 g.

Durée de contact	Volume de $\text{S}_2\text{O}_5\text{Na}_2$ N/20	
15 minutes	11,4	15,8
30 minutes	6,2	6,5
1 heure	0,6	0,7

Le vieillissement proprement dit s'effectue en plaçant alternativement les charbons en vase clos dans des thermostats à -20° et $+40^{\circ}$ (ou $+60^{\circ}$). Les changements se font quotidiennement sauf dans les essais de vieillissement accéléré (3 fois par jour).

L'humidité du charbon essayé est ainsi constante et les phéno-

mènes de désorption et d'adsorption sont réduits au minimum, car lors des élévations de température, la surpression causée par le début de désorption s'oppose à ce que celle-ci ne continue plus avant.

Les résultats indiqués ci-dessous sont chacun la moyenne de deux essais ne différant l'un de l'autre en aucun cas plus de 3 0/0.

I. — Variations quotidiennes de -20° à $+60^{\circ}$.

Essai témoin.

Charbon non lavé (4 0/0 de cendres) 124 cm³ { Iode N/20 pour 10 g.
Charbon lavé (1,3 0/0 de cendres) 128 cm³ { de charbon.

Humidité		Volume d'iode N/20 décoloré après vieillissement de	
		1 mois	6 semaines
0 0/0 {	non lavé.....	130 cm ³	140 cm ³
	lavé.....	128	142
20 0/0 {	non lavé.....	158	172
	lavé.....	164	175
30 0/0 {	non lavé.....	156	170
	lavé.....	159	171

II. — Variations quotidiennes de -20° à $+40^{\circ}$ pendant 25 jours.

(Charbon non lavé)

Humidité	Durée d'efficacité		Volume d'iode N/20 décoloré
	au phosgène	à la chloropicrine	
Essai témoin....	1 h. 20	58 minutes	94,8 cm ³
0 0/0.....	1 h. 20	54 —	96
20 0/0.....	1 h. 16	54 —	97,7
30 0/0.....	1 h. 18	57 —	98,3

III. — Vieillissement accéléré (Charbon non lavé).

Variations de -20° à $+60^{\circ}$ pendant 8 jours, 3 fois par jour.

Humidité	Durée d'efficacité		Volume d'iode N/20 décoloré
	au phosgène	à la chloropicrine	
Essai témoin....	2 h. 05	1 h. 20	96,3 cm ³
0 0/0.....	2 h. 05	1 h. 20	97
20 0/0.....	1 h. 55	1 h. 18	98,4
30 0/0.....	1 h. 55	1 h. 18	99

D'autre part des mesures effectuées sur ce dernier charbon ont montré que la friabilité (1) pouvait augmenter dans des propor-

(1) On entend par friabilité le rapport : $\frac{\text{poids de charbon pulvérisé}}{\text{poids de charbon total}}$
au cours de pulvérisations dont toutes les conditions sont nettement déterminées.

tions voisines de 15 0/0, ce qui implique une modification importante de la structure interne du charbon.

Conclusion. — Ces trois tableaux montrent que les variations de température n'influent pas de façon appréciable sur le pouvoir adsorbant vis-à-vis des gaz ou vapeurs.

Par contre, on note une augmentation sensible de la capacité d'adsorption en phase liquide. Cette augmentation est fonction directe de la durée de traitement (tableau I) et de la valeur des écarts de température (tableaux I et II).

Les résultats du vieillissement accéléré sont comparables à ceux du vieillissement II. D'une façon générale, cette augmentation du pouvoir adsorbant n'est nette que pour les charbons traités humides (20 0/0 et 30 0/0). Ainsi le terme de vieillissement appliqué à ce traitement est impropre puisque l'on arrive par là à augmenter le pouvoir adsorbant du charbon dans certain cas, sans parvenir à la diminuer pour les autres.

Le fait que l'adsorption en phase liquide est augmentée alors que l'adsorption de molécules gazeuses ne varie pas, prouve que le réseau de canaux microscopiques du charbon employé évolue vers la classe des réseaux ultramicroscopiques et microscopiques, de diamètres supérieurs.

Cet ensemble de faits corrobore l'hypothèse émise ci-dessus, suivant laquelle on devait voir le réseau capillaire du charbon augmenter de longueur et de volume.

Cela permet de supposer qu'un vieillissement réel par exposition prolongée (plusieurs mois) à basse température, de charbons préalablement humides (humidité normale 23 0/0), provoquerait non seulement une augmentation du pouvoir décolorant, mais encore permettrait de parvenir à une diminution de l'efficacité vis-à-vis des gaz et vapeurs, ainsi qu'il a été parfois observé dans la pratique.

**N° 43. — Eau oxygénée-Ozone. Essai de classification
des peracides, peroxydes et peracides;
par X. THIESSE.**

(20.8.1939.)

L'eau oxygénée se comporte, suivant les cas, soit comme un réducteur, soit comme un oxydant doux (du moins en milieu dilué). Elle se différencie en cela complètement de l'ozone qui reste toujours l'oxydant le plus puissant. Rien d'étonnant que les peracides, persels et peroxydes dérivant de H_2O_2 présentent des propriétés très différentes des corps producteurs d'ozone. Le seul terme de passage possible entre les deux familles est l'acide persulfurique. L'auteur applique à l'étude de ces dérivés sa théorie de prévision des réactions d'oxydo-réduction basée sur la notion d'aires caractéristiques et qui permet d'expliquer un grand nombre de faits expérimentaux *a priori* contradictoires,

INTRODUCTION.

Parmi les nombreux problèmes que présente la Chimie des oxydants, l'étude des propriétés comparées de l'ozone et de l'eau oxygénée est certainement l'un des plus complexes. L'ozone est sans conteste l'un des oxydants les plus énergiques entre les mains du chimiste. Quant à l'eau oxygénée, la question est loin d'être aussi simple et les réactions les plus inattendues se présentent parfois, à tel point que Bancroft (1) achevant un mémoire sur ce corps va jusqu'à écrire : « La chimie de l'eau oxygénée est un sujet sans espoir pour l'expérimentateur baconien, car les expériences contradictoires se rencontrent à chaque pas. »

Et quand nous parlons de l'eau oxygénée et de l'ozone, il nous faut sous-entendre toute une série de corps qui en dérivent plus ou moins directement et que l'on a coutume de nommer *peroxydes* et *persels*.

Le problème que nous nous proposons d'aborder est si vaste, qu'il paraît écrasant; aussi, loin de vouloir le résoudre, nous avons plutôt cherché une méthode susceptible d'y apporter quelques clartés. Les questions que nous allons nous poser sont les suivantes : peut-on classer l'ozone, l'eau oxygénée et leurs dérivés en deux familles distinctes ? Existe-t-il un terme de passage de l'un à l'autre ? Peut-on appliquer dans ce domaine la méthode de prévision des réactions d'oxydo-réduction basée sur la notion d'aire caractéristique ? (2).

Avant d'aborder les problèmes posés, nous croyons bon de rappeler quelques définitions.

OXYDANTS ET RÉDUCTEURS. POTENTIEL D'OXYDATION,
DE RÉDUCTION, POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION.

Définition absolue des oxydants et des réducteurs.

On peut donner d'un oxydant ou d'un réducteur deux définitions différentes suivant que l'on se place au point de vue absolu ou relatif.

Intrinséquement, un *oxydant* est un corps qui, placé en solution aqueuse, donne naissance à une *pression d'oxygène* (Po_2). Le plus souvent cette dernière est infiniment faible à ce point que les méthodes chimiques d'analyse les plus sensibles ne permettent pas de la révéler directement.

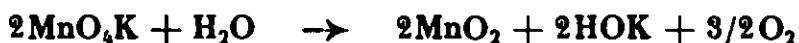
Néanmoins dans certains cas privilégiés, elle est parfaitement décelable : c'est ainsi qu'une solution d'acide périodique présente une odeur caractéristique d'oxygène ozonisé et se décompose lentement suivant le schéma ci-dessous :



(1) W. D. BANCROFT et N. F. MURPHY, *J. Phys. Chem.*, 1935, 39, 277.

(2) X. THIESSE, Thèse de doctorat ès sciences physiques, Nancy, 1937.

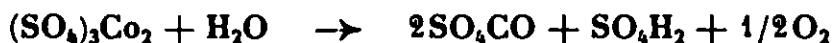
Les liqueurs permanganiques présentent elles aussi, quoiqu'à un degré moindre, une instabilité analogue. Elles déposent du bioxyde de manganèse, perdent de l'oxygène en s'alcalinisant (le P_H passe facilement en quelques mois d'une valeur de 6,7 à une valeur de 9,5).



Grube et Hermann (3) ont signalé une destruction analogue des solutions de sulfate thallique en sulfate thalleux.



La réaction — lente dans les conditions ordinaires — est très accélérée en présence de platine platiné qui agit comme catalyseur. Signalons encore la décomposition du sulfate cobaltique en sulfate eobalteux.



Ici point n'est besoin de catalyseur pour déceler le dégagement d'oxygène.

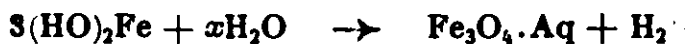
D'une façon tout à fait symétrique, un *réducteur* est du point de vue absolu un *générateur d'hydrogène* en solution. Le P_{H_2} est dans la plupart des cas extrêmement faible, mais se manifeste parfois énergiquement : une solution d'un sel chromeux est d'une telle instabilité même en milieu acide que le dégagement gazeux est visible sur une lame de platine.

Le même phénomène a lieu avec le sulfate vanadeux SO_4V .

En milieu alcalin, l'hydroxyde titaneux $(\text{HO})_3\text{Ti}$ noir violacé donne une production violente de gaz hydrogène et se décolore rapidement :



$(\text{HO})_2\text{Fe}$ présente les mêmes propriétés en milieu neutre quoiqu'à un degré moindre : il faut plusieurs mois à froid pour mettre H_2 en évidence, quelques jours à chaud (à l'autoclave).



L'hypoferrite de sodium $\text{Fe}(\text{ONa})_2$, qui n'existe d'ailleurs qu'en milieu très alcalin (40 0/0 NaOH) donne lieu au même phénomène, mais ici beaucoup moins marqué :



Il est évident que tous ces essais sur des réducteurs aussi énergiques doivent être faits nécessairement en atmosphère inerte.

Dans la plupart des cas, le dégagement d'hydrogène est telle-

(3) GRUBE et HERMANN, Z. Elektrochem., 1920, 26, 291.

ment lent que la solubilité du gaz dans le milieu n'est jamais dépassée et qu'aucune bulle visible n'est perçue.

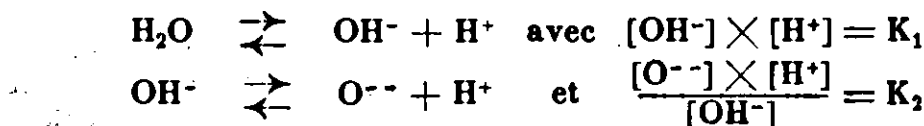
Potentiel d'oxydation. Potentiel de réduction.

Si on plonge une lame de platine (ou plus généralement de métal noble) dans une solution oxydante (ou réductrice), l'électrode absorbe l'oxygène (ou l'hydrogène) libéré par l'oxydant ou le réducteur et se comporte comme une électrode à oxygène ou à hydrogène. On peut ainsi constituer une pile en utilisant une électrode de référence — le plus souvent l'électrode au calomel à KCl saturé — dont la force électromotrice matérialise en quelque sorte la « force » de l'oxydant ou du réducteur dans les conditions de l'expérience (à concentration, acidité et température données). Ce qui paraît accréditer l'hypothèse de la pression d'oxygène en solution est le fait que lorsque la concentration en oxydant augmente, la f. é. m. de la pile croît. Le phénomène inverse se produit dans le cas d'un réducteur.

Rappelons pour mémoire la formule de Nernst pour l'électrode à oxygène et qui s'applique tout aussi bien au cas d'une lame plongée dans une solution d'un oxydant :

$$E = \frac{0,059}{2} \log. \frac{P_{O_2}}{[O^{--}]} \quad (I)$$

Les ions O^{--} prenant naissance dans l'ionisation de l'eau :



$$\text{d'où : } [O^{--}] = K_2 \times \frac{[OH^-]}{[H^+]}$$

$$\text{ou encore : } [O^{--}] = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}$$

$$\text{d'où : } E = C^o + 0.059 \log. [H^+]$$

$$E = C_1 - 0.059 P \quad (II)$$

On voit de suite que la f. é. m. de la cellule oxydante est une fonction décroissante du P_H . L'équation (I) indique d'autre part que E croît avec P_{O_2} .

Des considérations analogues donnent pour l'électrode plongée dans un réducteur la formule de l'électrode à hydrogène.

$$E = \frac{0,059}{2} \log. \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \quad (III) \text{ soit } E = C_2 - 0,059 P_H$$

E est encore ici une fonction décroissante du P_H et de P_{H_2} .

Notion de R_H . — Si dans l'équation (III) nous remplaçons $\log \frac{1}{P_{H_2}}$ par le symbole R_H nous pouvons écrire :

$$E = \frac{0,059}{2} (R_H - 2P_H)$$

ou encore : $E = 0,029 R_H - 0,059 P_H$

soit : $R_H = \frac{E + 0,059 P_H}{0,029}$

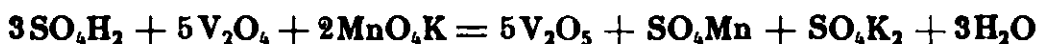
et cela en admettant que l'électrode considérée soit réversible. L'échelle des R_H va de zéro (électrode à hydrogène) à 42 (électrode à oxygène). Les valeurs négatives du R_H correspondent à des milieux oxydo-réducteurs surtendus en hydrogène, et les valeurs supérieures à 42 à des milieux surtendus en oxygène. Dans les deux cas on peut avoir libération spontanée des deux gaz. Un milieu oxydo-réducteur indifférent est caractérisé par un R_H de l'ordre de 27,7.

Définition relative des oxydants et des réducteurs.

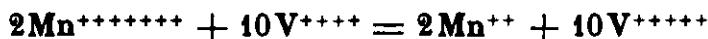
Nous venons de donner de l'oxydant et du réducteur une définition « en soi » ; il est possible de se placer à un point de vue entièrement différent. Le chimiste ne se contente pas de décrire ou de classer les corps, mais aussi d'étudier les réactions qu'ils peuvent donner entre eux. Dans le groupe important entre tous, des réactions dites d'oxydation ou de réduction, il y a échange d'oxygène ou d'hydrogène entre deux substances. La plus oxygénée (ou la moins hydrogénée) est dite l'oxydant, la moins oxygénée (ou la plus hydrogénée) le réducteur.

Cela revient à dire que le corps dont la valence diminue au cours de la réaction est l'oxydant.

Ainsi on a par exemple en notation dualistique :

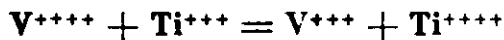


ou en faisant figurer les valences :



Ici Mn heptavalent est l'oxydant, V tétravalent est le réducteur.

Mais vis-à-vis de TiCl_3 , le vanadium tétravalent jouera le rôle d'oxydant :



Et cela sans se soucier si l'oxydant et le réducteur présentent une pression d'oxygène ou une pression d'hydrogène.

Sous cet angle il n'y a plus d'oxydants et de réducteurs à proprement parler, il y a des réactions d'oxydo-réduction.

Potentiel d'oxydo-réduction.

Cela nous conduit à définir la notion de potentiel d'oxydo-réduction émise en 1898 par Peters (4). Comme les notions d'oxy-

(4) PETERS, Z. physik. Chem., 1898, 26, 193.

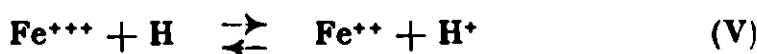
nant et de réducteur sont tout à fait complémentaires et inséparables au cours d'une réaction (on a en présence à la fois la forme oxydée et la forme réduite des corps étudiés), il était naturel de tenter de mesurer la différence de potentiel entre une électrode noble et une solution contenant à la fois un composé et son produit de réduction *en équilibre avec lui*.

Par exemple on peut constituer une pile avec deux vases contenant des solutions mixtes de chlorures ferrique et ferreux mais de sorte que le rapport $\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]}$ soit différent dans les deux cas. Il existe alors entre des électrodes de platine plongées dans les deux milieux une f.é.m. E dépendant de la valeur relative des rapports $\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]}$ et mesurant la différence des pouvoirs réducteurs des deux solutions.

Le potentiel pris par le fil de platine plongé dans une solution ferroso-ferrique est donné par la formule de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} L \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]} \quad (\text{IV})$$

E_0 représente le *potentiel normal* du système étudié :



qui est mesuré quand le rapport $\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]}$ est égal à l'unité.

La valeur du potentiel E est obtenue par rapport à l'électrode à hydrogène.

A un P_H donné, si on fait varier le rapport $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Réd}]}$ on obtient la courbe en S classique représentée sur la figure 1.

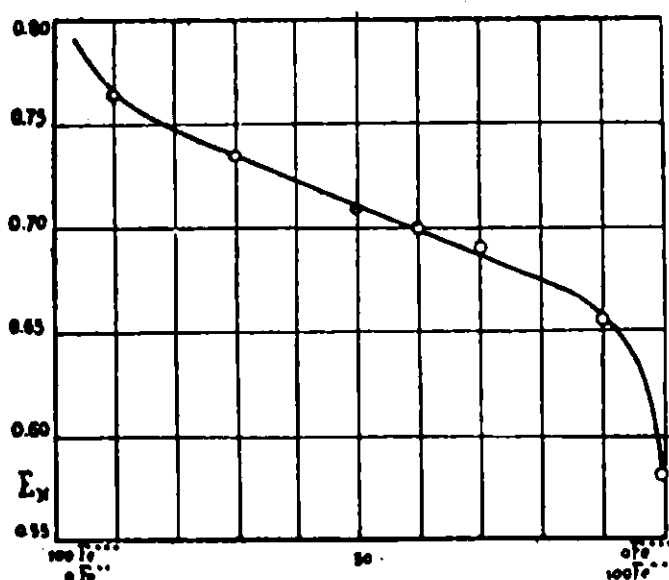


Fig. 1.

Système ferreux-ferrique.

Si on applique à la relation (V) la loi d'action de masse, il vient :

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]} \times \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]}$$

d'où :

$$\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]} = \frac{1}{K_1} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]}$$

et en remplaçant dans (IV) :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} LK_1 - \frac{RT}{nF} L \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]}$$

et en tenant compte de l'équilibre entre l'hydrogène atomique et moléculaire à la pression d'une atmosphère :



il vient enfin ;

$$= E_0 + \frac{RT}{nF} LK - \frac{RT}{nF} L \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]}} \quad (\text{VI})$$

qui rend compte des variations du potentiel d'oxydo-réduction du mélange ferroso-ferrique avec le P_{H_2} .

Courbes caractéristiques des oxydants et des réducteurs.

A température et concentration données le P_{H_2} ou l'acidité du milieu jouent un rôle prépondérant dans les réactions d'oxydation et de réduction. Nous nous sommes proposé d'étudier en fonction du P_{H_2} les variations du potentiel d'une électrode de platine plongée dans un oxydant ou un réducteur purs. Nous définissons ainsi pour chaque corps une courbe :

$$E_{\text{H}} = f(P_{\text{H}_2})$$

que nous établissons expérimentalement point par point et appelons *courbe caractéristique* de l'oxydant ou du réducteur.

Propriétés des courbes caractéristiques.

L'allure de la fonction $E(P_{\text{H}_2})$ varie beaucoup suivant les différents cas étudiés : 1° *C'est parfois une droite* plus ou moins parallèle à l'électrode à hydrogène (acide arsénique, acide arsénieux, MnO_4K), ce cas se présente d'ailleurs très rarement (*fig. 2*).

2° *Le plus souvent la fonction $E(P_{\text{H}_2})$ est plus complexe.* On peut dire de façon générale que la précipitation d'un hydroxyde, la formation d'un ion complexe, la transformation réversible d'un anion en une forme polymère ou tautomère se traduisent par les anomalies de la courbe $E = f(P_{\text{H}_2})$. C'est là une méthode très simple et à retenir pour l'étude de ces phénomènes où le P_{H_2} joue un grand rôle. (*fig. 3*).

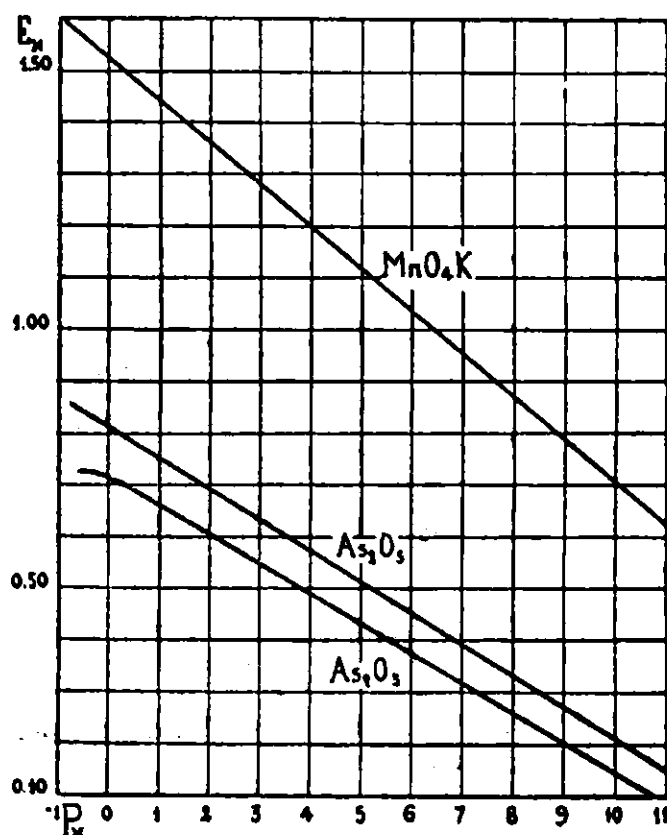


Fig. 2.

Courbes caractéristiques $E = f(PH)$ de MnO_4K , As_2O_3 , As_4O_3 (0.0577 N)

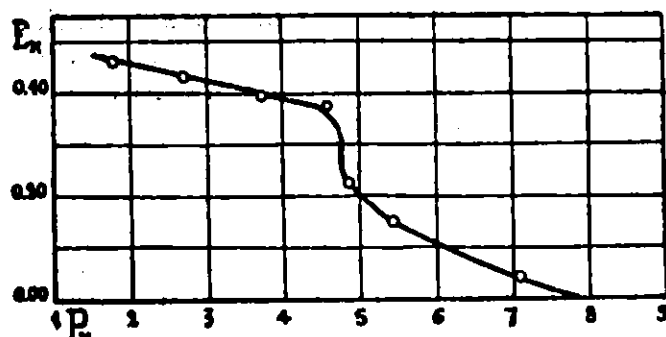


Fig. 3.

Courbe caractéristique de l'hydroxylamine (0,0577 N).

Aires caractéristiques.

Si on accouple sur un même diagramme les courbes caractéristiques d'un oxydant et de son produit de réduction (ou d'un réducteur et de son produit d'oxydation) on délimite entre les deux courbes une certaine surface que nous appellerons *aire caractéristique* de l'oxydant (ou du réducteur).

La forme et l'étendue de ces surfaces est comme on peut s'y attendre, très variée. Citons comme exemples celles des arsénites-arséniates et des sels ferreux-ferriques (fig. 4 et 5).

Ces courbes correspondent à une température d'environ 20° C et à une concentration en oxydant ou réducteur de 0.0577 N.

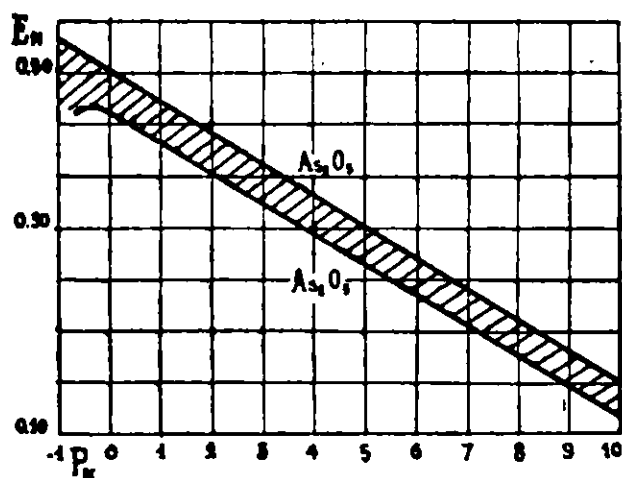


Fig. 4.

Aire caractéristique de l'anhydride arsénieux.

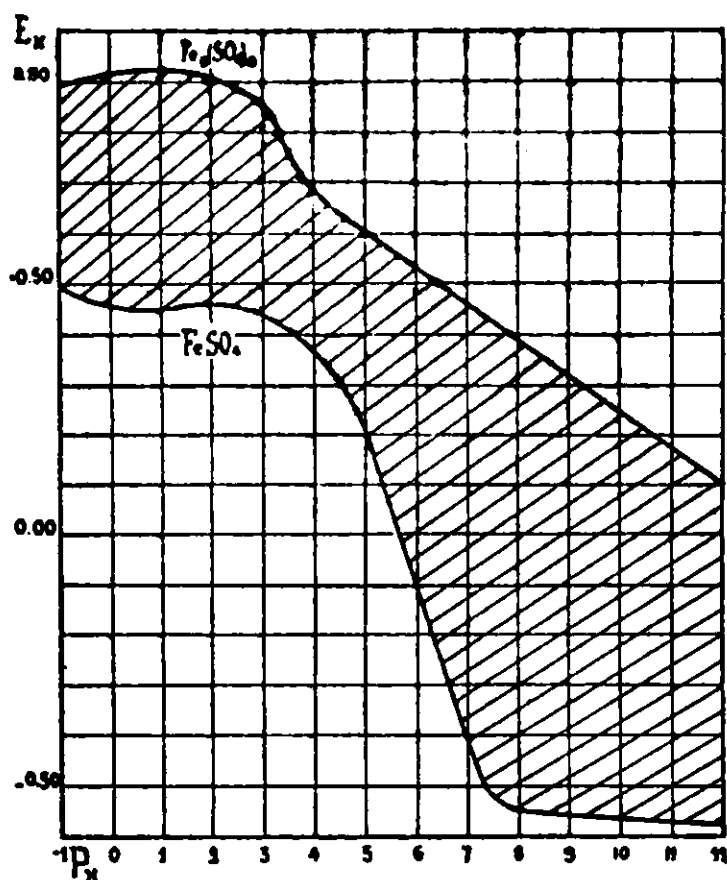


Fig. 5.

Aire caractéristique du sulfate ferreux.

PRÉVISION DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION.

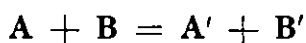
Nous voici maintenant capables de déterminer *par voie expérimentale* les surfaces caractéristiques des divers oxydants et réduc-

teurs minéraux. Ces aires vont nous permettre de prévoir *dans la grande majorité des cas* si l'oxydation ou la réduction d'un composé est possible ou non. Notre méthode est basée sur le principe suivant :

« Au cours d'une action oxydo-réductrice, à P_H constant et à « température constante, un oxydant ne peut amener un réducteur « à un potentiel supérieur au sien. Réciproquement, un réducteur « ne peut abaisser le potentiel d'un oxydant au-dessous de son « propre potentiel. »

C'est, si l'on veut, une variante du principe thermodynamique de la conservation de l'énergie.

Cela posé, soient maintenant deux corps, un oxydant A et un réducteur B susceptibles de donner lieu à la réaction.



A' étant la forme réduite de A et B' la forme oxydée de B. Une condition préalable (condition chimique) est l'existence effective de A' et B'. On construit alors le diagramme des aires caractéristiques de A et B. On a les différents cas possibles.

I. *L'aire caractéristique de B déborde au-dessus de l'aire A sans l'englober complètement.* — La réaction oxydo-réductrice est doublement impossible A' étant respectivement plus réducteur que B, et B' plus oxydant que A (fig. 6).

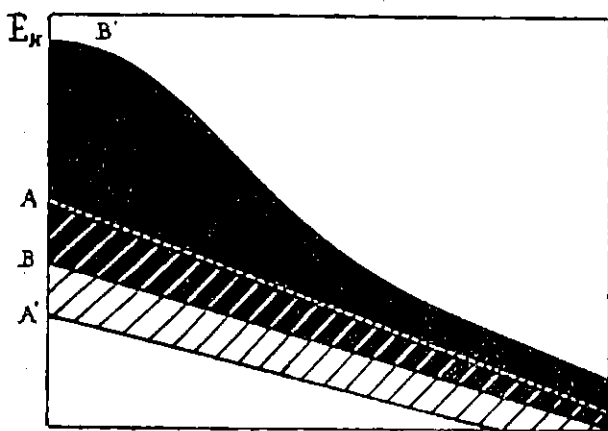


Fig. 6.

II. *La surface caractéristique de A enveloppe celle de B dans tout le domaine de P_H .* — Dans ce cas la réaction est encore impossible. La condition restrictive provient de ce que A' est toujours plus réducteur que B ce qui est à l'encontre du principe énoncé plus haut (fig. 7).

III. *L'aire caractéristique de A n'enveloppe celle de B que dans un domaine restreint de P_H .* — A droite de la verticale MN on n'a aucune réaction entre A et B. A gauche la réaction se produit normalement (fig. 8).

IV. *La partie supérieure de l'aire caractéristique de B empiète sans l'englober sur l'aire de A.* — La réaction est possible dans tout le domaine de P_H (fig. 9).

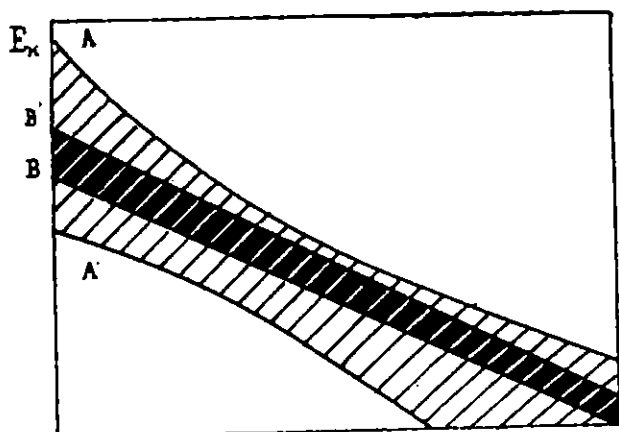


Fig. 7.

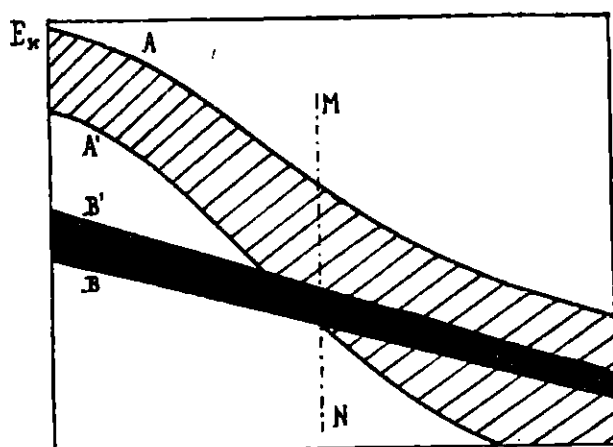


Fig. 8.

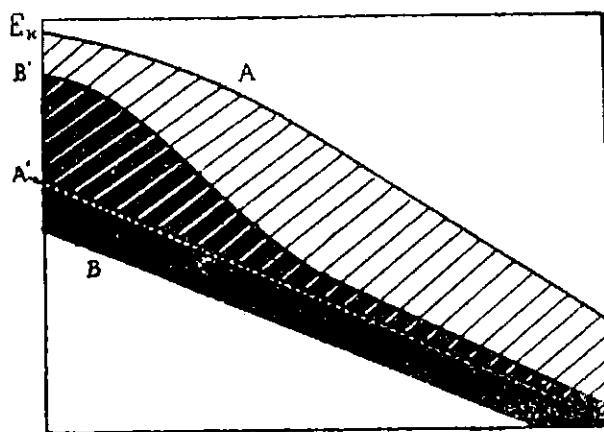


Fig. 9.

V. *Les aires caractéristiques sont totalement indépendantes.* — La réaction cette fois encore a lieu dans tout le domaine de P_H (fig. 10).

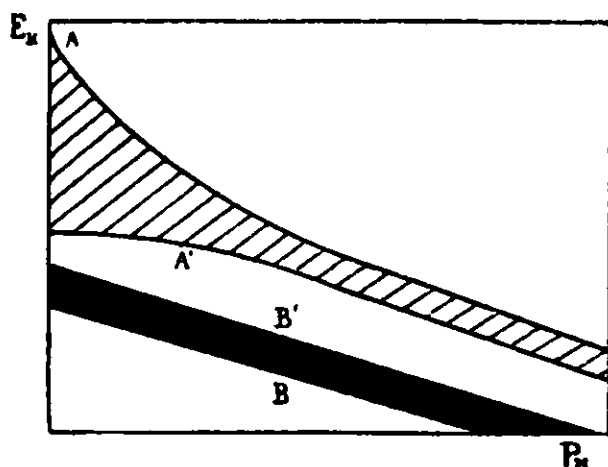


Fig. 10.

Méthode de mesures. — Pour déterminer expérimentalement l'allure des fonctions $E = f(P_H)$ il nous faut mesurer d'une part les potentiels de réduction (ou d'oxydation), d'autre part les P_H . Ces derniers sont mesurés à l'aide de l'électrode de verre, à l'abri de CO_2 . Quant aux potentiels E , nous les avons déterminés après avoir soigneusement éliminé l'air des solutions par barbotage prolongé d'azote pur et en utilisant suivant les cas soit une électrode de platine, soit une électrode d'or fin, par la méthode de Poggen-dorf. Ils seront toujours rapportés à l'électrode à hydrogène.

Nous allons maintenant appliquer à l'eau oxygénée, à l'ozone et à leurs dérivés la méthode d'investigation que nous venons de définir, et nous verrons qu'elle nous permet de prévoir et d'expliquer la plupart des réactions observées.

Eau oxygénée.

A. — CARACTÉRISTIQUE DE H_2O_2 .

I. Préparation des solutions. — Les solutions d'eau oxygénée sont préparées à partir de perhydrol R. P. pro-analyse à 100 volumes. Le titre en est déterminé par une liqueur type de MnO_4K N/10. Nous avons travaillé en milieu tamponné (acide acétique-acétate de sodium). La concentration en eau oxygénée utilisée est de 0,0577 N.

II. Mesures. — Les mesures de potentiel de H_2O_2 en fonction du P_H furent effectuées à 18°C , en milieu désoxygéné par barbotage d'azote pur. On sait que le platine décompose énergiquement l'eau oxygénée, surtout en milieu alcalin. Cependant le dégagement de bulles d'oxygène sur la surface métallique est encore important vers $P_H = 1$. Dans l'acide sulfurique normal la décomposition est pratiquement nulle. Les potentiels mesurés avec une électrode de platine risquent donc *a priori* d'être entachés d'erreur. C'est pourquoi nous avons eu recours à une électrode d'or fin qui ne commence guère à décomposer catalytiquement H_2O_2 que vers $P_H = 9$.

III. *Résultats.* — La courbe obtenue (fig. 11) est une droite parallèle à l'électrode à hydrogène (ou à oxygène) jusqu'à $P_H = 9$ environ. Au-dessus de $P_H = 9$, l'or décompose H_2O_2 et la caractéristique fléchit de façon concomitante (5).

En dessous de $P_H = 1$ les mesures ont été faites avec l'électrode de platine, l'or donnant des points correspondant à des potentiels très bas. Aurait-on une dépassection de ce métal contrairement aux affirmations de Sulkowsky (6) dans les milieux très acides ?

A titre documentaire, le R_H du milieu considéré correspond à 30, ce qui classe l'eau oxygénée diluée parmi les électrolytes, sinon indifférents, du moins présentant une très faible valeur de P_{O_2} . Ce classement paraît à première vue stupéfiant, étant donnée la facile décomposition de H_2O_2 en oxygène et eau.

Il cadre cependant avec ses propriétés chimiques, qui la rangent à la fois parmi les réducteurs et les *oxydants doux* et non parmi les oxydants puissants, type MnO_4K , ozone, acide periodique, chlore, etc...

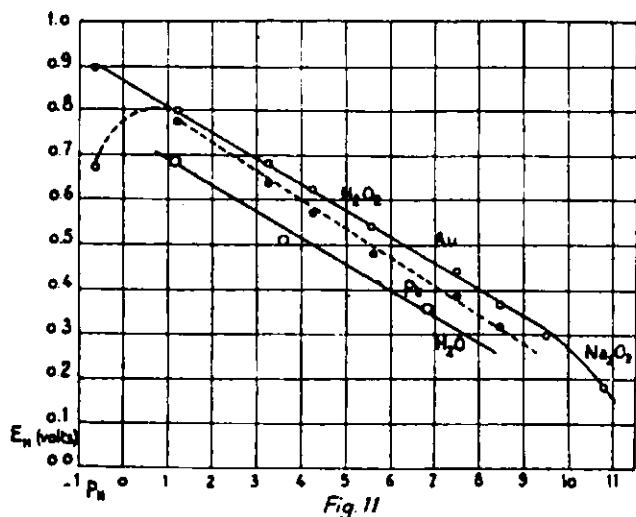


Fig. 11

B. — OBTENTION DE LA CARACTÉRISTIQUE DE L'EAU PURE.

Une lame de platine plongée dans l'eau pure et désaérée par passage d'un courant d'azote prend un potentiel défini à ± 10 mv. après un temps assez long il est vrai (3 à 4 heures). L'eau utilisée (eau distillée courante du laboratoire) a été redistillée très lentement sur permanganate alcalin, puis sur baryte. Nous sommes parvenus à faire monter son P_H (mesuré à l'électrode de verre) jusqu'à 6,80.

Les mesures de potentiel aux divers P_H ont été faites sans aucune addition de tampon. Les P_H plus acides ou plus alcalins que 6,8 ont été réalisés par addition de quantités très faibles d' H_2SO_4 ou de $NaOH$.

(5) On peut tout aussi bien admettre que cette chute de potentiel correspond à la formation de Na_2O_2 .

(6) SULKOWSKY, *Chem. Z.*, 1916, 40, 448.

Les prises de potentiel ont été faites avec une lame de platine et d'un voltmètre électronique (à cause de la grande résistance du milieu).

La courbe obtenue est aux erreurs d'expérience près (dues à la difficulté de telles mesures de potentiel) une droite parallèle à l'électrode à hydrogène (*fig. 11*). Le R_H est voisin de 25,5, ce qui range l'eau — comme il fallait s'y attendre —, parmi les électrolytes *indifférents*.

*Classification de H_2 , H_2O , de H_2O_2 et O_2
dans l'échelle des R_H (*fig. 12*).*

Dans l'échelle des R_H , l'hydrogène occupe la base $R_H=0$, l'eau vient ensuite avec $R_H=25,5$, l'eau oxygénée (0,0577 R) avec $R_H=30$ et l'oxygène avec $R_H=42$ (*fig. 12*).

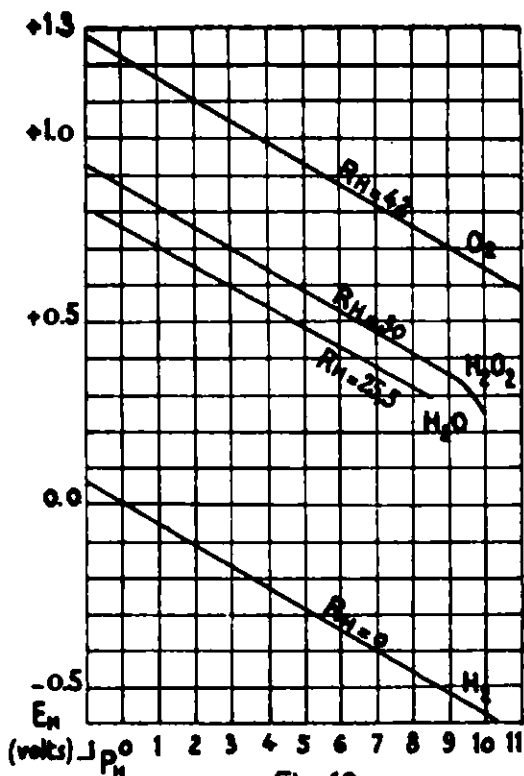


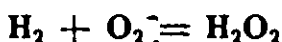
Fig. 12

L'eau oxygénée peut être considérée sous un double aspect :

a) C'est un produit d'oxydation de l'eau (synthèse à haute température) :



b) C'est un produit de réduction de l'oxygène (synthèse industrielle récente : action de l'oxygène comprimé sur l'hydrogène cathodique) :



Sous ces deux aspects, l'eau oxygénée fait partie de deux groupes oxydant-réducteur :

a) Oxydant : O_2 , forme réduite : H_2O_2 ;

b) Oxydant : H_2O_2 , forme réduite : H_2O

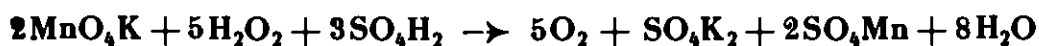
à chacun de ces groupes correspond une aire caractéristique.

Nous allons voir que la considération de ces aires permet d'interpréter simplement la plupart des faits connus, assez contradictoires *a priori*.

C. — RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION AVEC H_2O_2 .

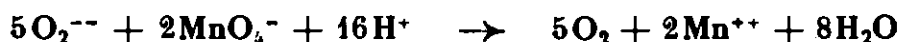
I. — Réduction de MnO_4K .

On sait que le permanganate de potassium est réduit en solution acide par l'eau oxygénée suivant le schéma bien connu :

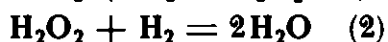
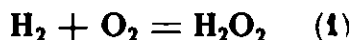


Certains auteurs [Berthelot en particulier (7)] admettent la formation intermédiaire d'un peroxyde d'eau oxygénée H_2O_3 , stable à basse température, mais instable à température ordinaire.

Il nous paraît aussi logique d'interpréter le dégagement d'oxygène (tout au moins en ce qui concerne les phénomènes à température ordinaire) comme provenant de l'*oxydation de l'eau oxygénée en oxygène* :



La réaction inverse de réduction de l'oxygène dissous dans l'eau en eau oxygénée est d'ailleurs réalisable polarographiquement (8). Citons aussi pour mémoire la réduction de ce même oxygène dissous par les amalgames, d'abord en H_2O_2 (visible au réactif titanique), puis en eau.



Si nous traçons sur un même diagramme (*fig. 13*) l'aire caractéristique du groupe H_2O_2/O_2 et les caractéristiques de MnO_4K et de ses produits de réduction $Mn_2(SO_4)_3$, $MnSO_4$, MnO_2 , on remarque que l'oxydation de H_2O_2 en oxygène par MnO_4K est possible dans tout le domaine étudié. Toutefois la réaction n'est quantitative qu'en milieu suffisamment acide (à gauche de la verticale AB). A droite de AB, les produits de réduction de MnO_4K précipitent, les réactions ne sont plus simples.

(7) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, 1880, 21, 176.

(8) Rudolf BRDICKA et Caspar TROPP, *Biochem. Z.*, 1937, 289, 301.

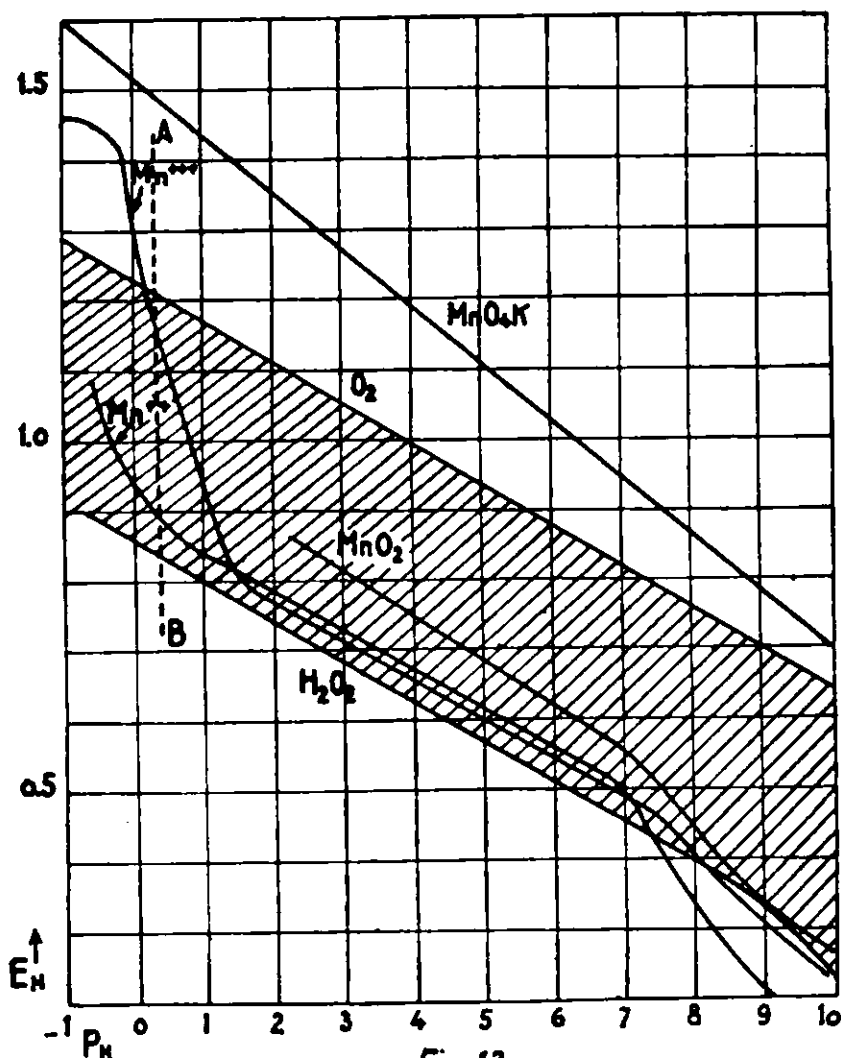
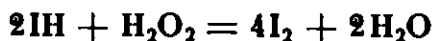


Fig. 13

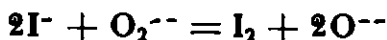
II. — Réaction de H_2O_2 sur IH et les iodures.

L'eau oxygénée se comporte différemment suivant le P_H vis-à-vis de l'iode et des iodures.

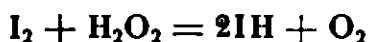
En milieu acide, l'ion I^- est oxydé à l'état d'iode sans dégagement d'oxygène (pour des liqueurs d' H_2O_2 0,0577 N). On a la réaction :



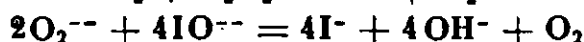
ou ioniquement :



En milieu suffisamment alcalin (en présence de CO_3Na_2) l'iode ou plutôt l'hypoiodite de Na est réduit en iodure avec dégagement d'oxygène.



ou



On a donc inversion des phénomènes lorsqu'on passe de la zone des P_H bas à celle des P_H élevés. Si nous examinons les aires carac-

téristiques des systèmes I_2/IH , H_2O/H_2O_2 et H_2O_2/O_2 nous pouvons faire les constatations suivantes (*fig. 14*) :

1° L'oxygène est susceptible d'oxyder l'ion I^- en iode et cela de façon d'autant plus intense que le P_H diminue. Les aires caractéristiques $O_2/H_2O-IH/I_2$ se dégagent l'une de l'autre de plus en plus à mesure que l'acidité croît : c'est ce que l'expérience courante vérifie ;

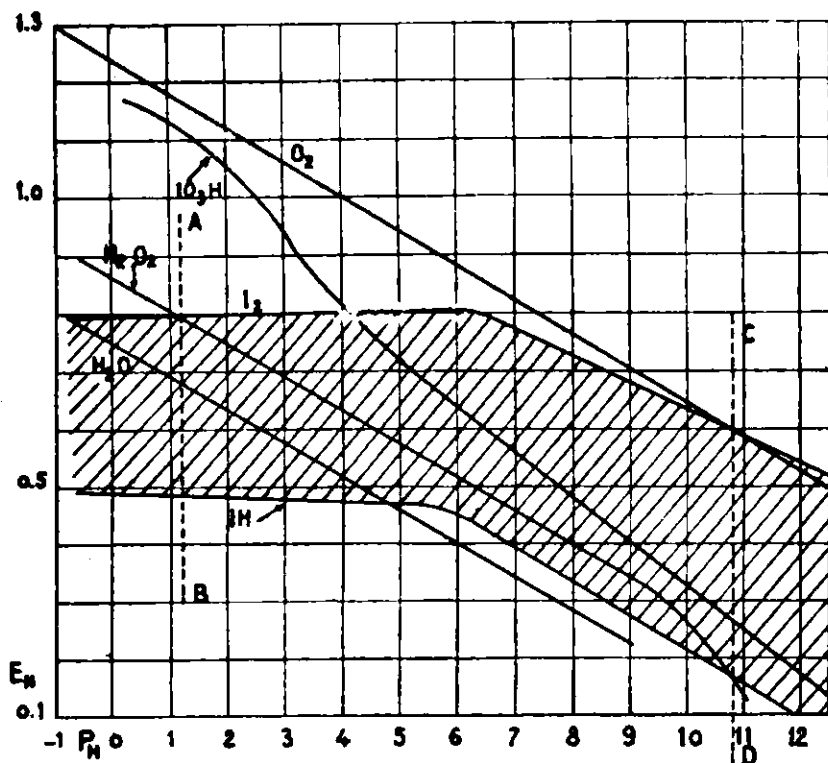
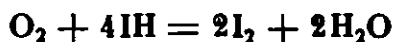
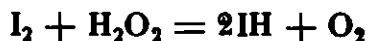
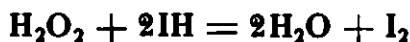


Fig. 14

2° A gauche de la verticale AB ($P_H < 1,2$) H_2O_2 oxyde IH en iode (les aires caractéristiques $H_2O_2/H_2O-I_2/IH$ se séparant de plus en plus tandis que le P_H décroît. Ceci est bien conforme aux faits expérimentaux ;

3° A droite de la verticale CD ($P_H > 11$ environ) l'aire H_2O_2/O_2 descend dans l'échelle des potentiels par rapport à l'aire I_2/IH . H_2O est alors susceptible de réduire $IONa$ en IH avec dégagement d'oxygène ;

4° Entre AB et CD on a superposition des réactions :



soit en fin de compte décomposition catalytique de l'eau oxygénée par les ions I^- .

III. — Action du ferro et du ferricyanure sur l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée présente également vis-à-vis du groupe oxydo-réducteur $\text{FeCy}_6^{---}/\text{FeCy}_6^{----}$ une remarquable inversion des phénomènes lorsqu'on passe du milieu acide au milieu alcalin.

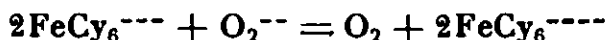
En milieu de P_H bas, H_2O_2 oxyde le ferrocyanure en ferricyanure ; par contre en P_H alcalin, H_2O_2 réduit FeCy_6^{---} en FeCy_6^{----} .

Si on porte sur un même diagramme les aires caractéristiques $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ d'une part et la courbe : potentiel normal = $f(\text{P}_\text{H})$ du couple oxydo-réducteur $\text{FeCy}_6\text{K}_3 - \text{FeCy}_6\text{K}_4$ (fig. 15), on peut faire les remarques suivantes :

1° La courbe de rédox du couple ferro-ferricyanure passe au-dessous de l'aire caractéristique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour un $\text{P}_\text{H} < 5,5$. On a donc possibilité de réduction de H_2O_2 par le ferrocyanure en milieu acide :



2° Par contre, au-dessous d'un P_H voisin de 13,5, c'est-à-dire en milieu franchement alcalin, la courbe de rédox du groupe $\text{FeCy}_6^{---}/\text{FeCy}_6^{----}$ passe au-dessus de l'aire caractéristique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$. On aura donc en milieu suffisamment alcalin oxydation de l'eau oxygénée par le ferricyanure :



Or c'est bien ce que vérifie l'expérience (9).

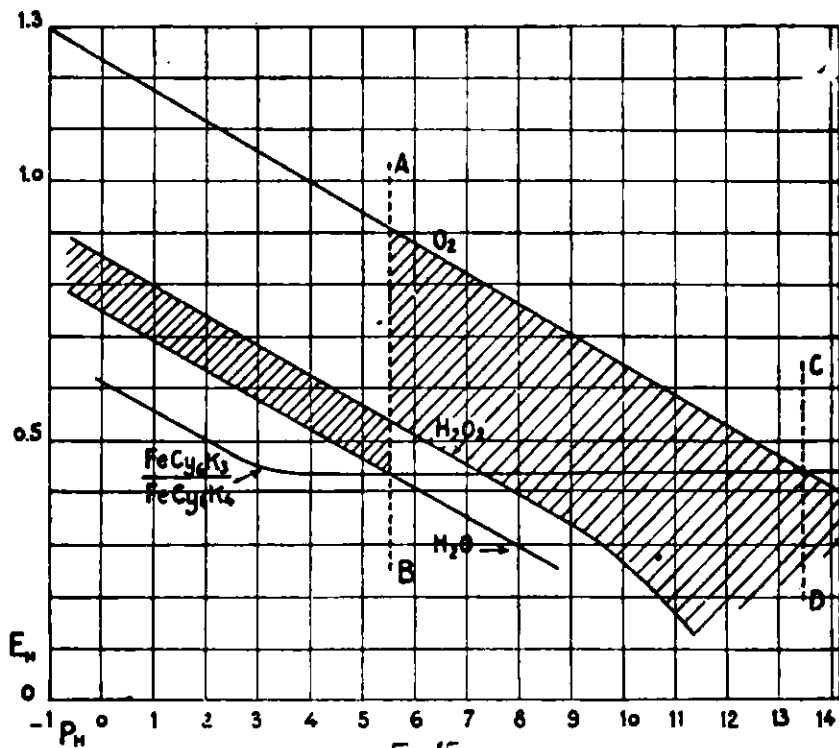


Fig 15

(9) On notera qu'ici nous ne pouvons préciser les limites exactes des phénomènes, car nous comparons des aires caractéristiques avec une courbe de potentiels normaux. Elles sont en réalité plus resserrées.

IV. — Réduction de l'acide hypochloreux et des hypochlorites par H_2O_2 .

L'eau oxygénée réduit les hypochlorites et l'acide hypochloreux à l'état d'acide chlorhydrique tandis qu'elle s'oxyde en oxygène. La réaction est quantitative et a été proposée comme dosage par Lunge (*Ber.*, 1886, **19**, 868).

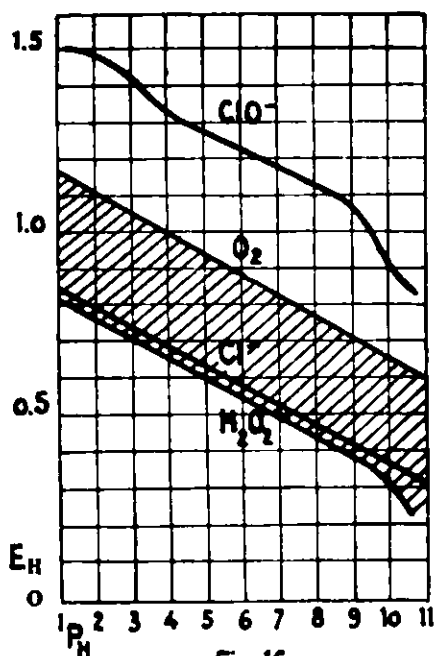


Fig. 16

L'examen des surfaces caractéristiques d'oxydo-réduction des couples ClO^-/Cl^- et H_2O_2/O_2 montre que la réaction est en effet possible à tous P_H (fig. 16).

V. Action négative de H_2O_2 sur $ClO_3^- - IO_3^-$.

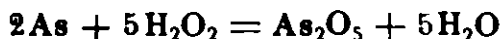
On sait que H_2O_2 ne réduit l'ion ClO_3^- dans aucune zone de P_H . L'aire caractéristique H_2O_2/O_2 englobe en effet la surface relative au groupe oxydo-réducteur ClO_3H/ClH (fig. 17). Pour les concentrations étudiées (0,0577 N) les potentiels correspondant à l'électrode à oxygène sont en effet toujours supérieurs à ceux de ClO_3H . Il en est de même pour le système H_2O_2/O_2 et I_2/IO_3K .

VI. — Action de l'eau oxygénée sur As et As_2O_3 .

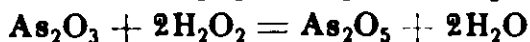
Vis-à-vis de l'arsenic métallique ou de As_2O_3 , H_2O_2 agit comme oxydant dans tout le domaine de P_H (fig. 18).

La réaction lente à froid pour la concentration envisagée (0,0577 N) est accélérée par la chaleur. La caractéristique de H_2O_2 est en effet assez peu au-dessus de celle de As^V (R_H respectifs : 28 et 30).

On a les réactions suivantes :



ou



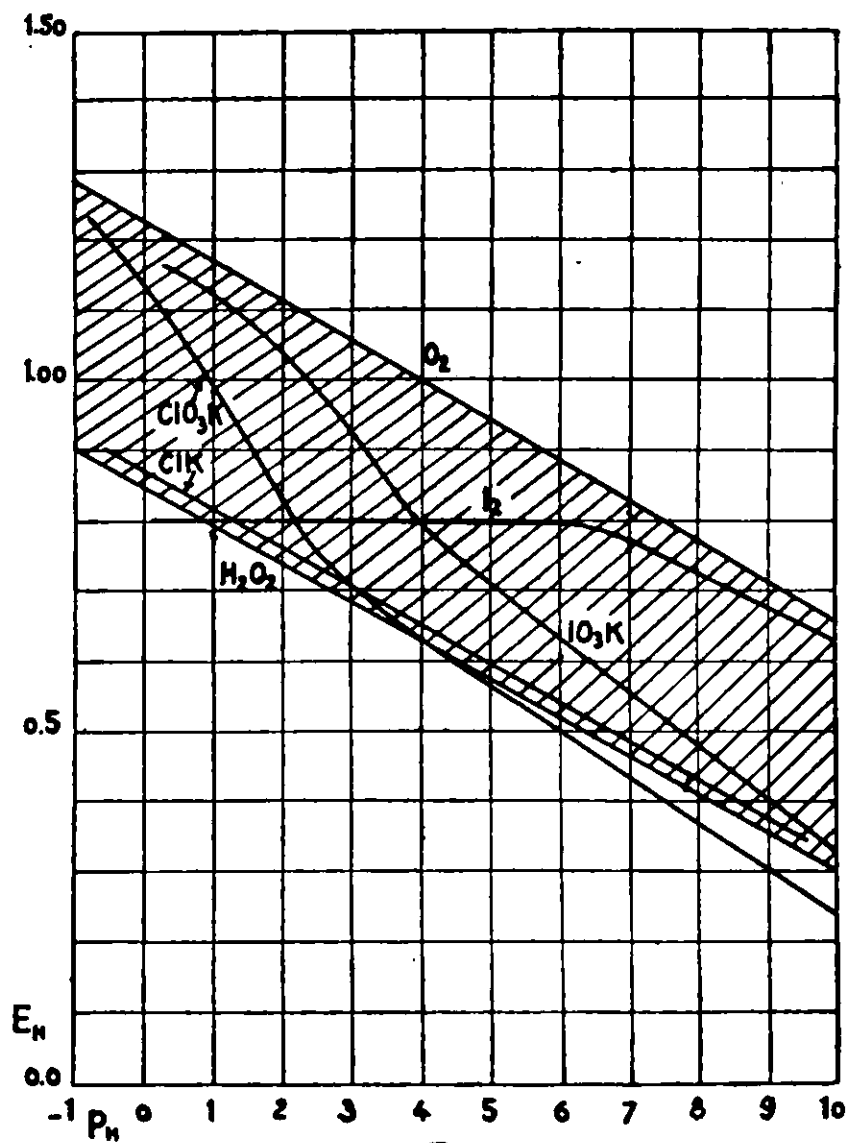


Fig. 17

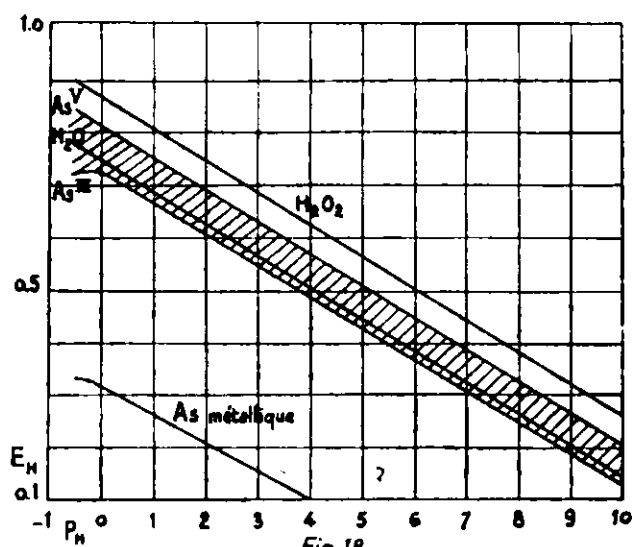


Fig. 18

Conclusion.

Nous avons étudié quelques-unes des réactions de l'eau oxygénée où celle-ci joue tantôt le rôle d'oxydant (forme réduite : H_2O), tantôt celui de réducteur (forme oxydée : $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Dans certains cas, les variations de P_{H} suffisent à inverser son rôle, *pour un même réactif*. L'étude préalable des courbes caractéristiques a permis de prévoir ces phénomènes et d'éliminer toute apparente contradiction. Si en solution diluée et à froid H_2O_2 peut se comporter à la fois comme un oxydant et comme un réducteur, elle ne peut être vraisemblablement qu'un oxydant ou un réducteur relativement faible. Les oxydants très puissants, l'ozone, MnO_4K , ClOH , CrO_3 , l'oxyderont en $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, tandis que ClO_3K , IO_3K , V_2O_5 , etc. ne l'oxyderont pas.

D'autre part, si elle oxyde IH , elle n'oxyde ni ClH , ni BrH et elle n'oxyde que les réducteurs énergiques tels que TiCl_3 , SO_4Fe , SO_4Sn , IH , etc.

Caractéristique électrochimique de l'air ozonisé.

Nous avons déterminé la courbe caractéristique $E(P_{\text{H}})$ de l'air ozonisé provenant d'un ozoniseur à effluve, et contenant 10 0/0 environ d' O_3 . Le gaz sortant de l'appareil est lavé dans deux flacons absorbeurs à KOH et passe ensuite dans le vase à mesures de potentiels, où il sature des mélanges tampons PO_4KH_2 - $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ à divers P_{H} .

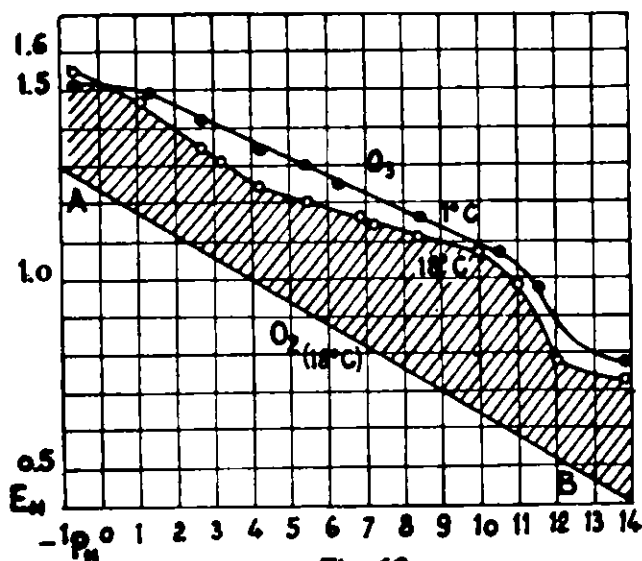


Fig. 19

Tous les joints ont été réalisés avec du plâtre, le caoutchouc étant à proscrire rigoureusement par suite de sa destruction quasi instantanée. Les mesures de E ont été faites avec une lame de *platine poli* et sont rapportées à l'électrode normale à hydrogène. Nous avons opéré à 18°C et 0°C . Les courbes caractéristiques obtenues sont représentées sur la figure 19.

On remarque sur chacune d'elles vers $P_H = 11,5$ une descente assez forte traduisant vraisemblablement la formation d'ozonates $O_3 \cdot 2KOH$ ou $K_2O_4 \cdot H_2O$ signalés dans la littérature (10).

Si on trace la courbe représentative de l'électrode à oxygène (AB) représentant la forme réduite, l'aire caractéristique de l'ozone est représentée par la zone hachurée. On remarquera de suite sa situation élevée dans l'échelle des potentiels d'oxydation-réduction et si on ajoute à cela son assez grande étroitesse on devra s'attendre à une extrême réactivité de l'ozone vis-à-vis d'un très grand nombre de réducteurs. Pratiquement, tous les corps susceptibles soit de lixer de l'oxygène ou d'augmenter leur valence entreront en réaction avec O_3 . Ces réactions sont tellement évidentes et naturelles qu'il est inutile d'entrer dans le détail.

Classification des peroxydes et des persels.

La question que nous nous proposons d'étudier apparaît comme fort peu claire dans la littérature et les traités de chimie et cette confusion provient avant tout d'une simple question de terminologie. On englobe en effet sous le même nom (peroxyde ou persel) des composés de nature *absolument différente*.

Les analogies par exemple entre les permanganates, les persulfates, les pervanadates, pertitanates, sont bien faibles.

De même il n'y a rien de commun entre les propriétés oxydantes des peroxydes d'Argent, de cobalt ou de bismuth et celles du peroxyde de sodium ou de baryum. Les premiers oxydent les sels manganoux en permanganate, les seconds réduisent au contraire ce dernier.

On peut ranger ces substances en deux groupes :

A) Les producteurs exclusifs d'ozone ou d'oxygène ozonisé (dont les courbes caractéristiques se grouperont autour de celle de l'ozone).

B) Les producteurs d'eau oxygénée (dont les courbes caractéristiques se grouperont autour de celles de H_2O_2).

Parmi les seconds, on peut en outre distinguer :

a) Les sels de l'eau oxygénée, considérée comme acide, Na_2O_2 , BaO_2 , K_2O_2 .

b) Toute une série de composés d'*addition* entre un oxyde acide et H_2O_2 , tels que les acides perchromiques, pervanadique, pertitanique, l'acide de Caro, etc. complexes où les propriétés de H_2O_2 sont peu ou pas masquées.

Entre ces deux grandes classes (A et B) on trouve un seul terme de passage : l'acide persulfurique, $S_2O_8H_2$ qui est suivant les conditions expérimentales de P_H un producteur d'ozone ou d'eau oxygénée.

Cette classification se déduit naturellement de la considération des courbes caractéristiques de ces divers composés et de leur position vis-à-vis de celles de l'ozone et de H_2O_2 .

(10) TRAUBE, *Ber.*, 1915, 46, 2201 ; 1916, 49, 1670

A. — ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE QUELQUES PERSELS,
PRODUCTEURS D'OZONE.

Parmi les oxydants producteurs d'oxygène ozonisé nous allons considérer deux des plus importants : l'acide periodique, et l'acide persulfurique.

1° *Acide periodique.*

C'est un des oxydants les plus énergiques et ses solutions diluées présentent une odeur caractéristique d'ozone. Nous avons déterminé la caractéristique de l'acide periodique (11).

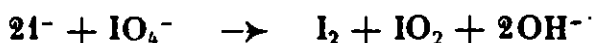
Elle est située à environ 200 mv. au-dessus de celle de l'oxygène

$$R_H = \frac{E - 0,058 H^H}{0.029} \sim 50$$

soit un R_H de l'ordre de 50 (contre 42 pour l'oxygène). C'est donc un oxydant « *surtendu* » en oxygène et par là même assez instable ; si on le chauffe, il se décompose spontanément en acide iodique et oxygène ozonisé.



Oxydation avec IO_4H . — L'aire caractéristique correspondant aux réactions d'oxydation par l'acide periodique (IO_4H/IO_3H) hachurée sur la figure 20 étant située dans la zone des potentiels relativement élevés, la réactivité de IO_4H sera très grande : oxydation de l'ion I⁻ en iode :



oxydation des sels ferreux en sels ferriques (voir thèse), des sels manganoux en MnO_4H , oxydation des sels stanneux en sels stanniques, oxydation de H_2O_2 en O_2 (voir plus haut), oxydation de As_2O_3 en As_2O_5 , etc., oxydation des composés de valences inférieures du vanadium et du chrome en V^{++++} , Cr^{++++} , etc. toutes réactions étudiées dans nos travaux antérieurs. La réaction la plus intéressante est l'oxydation des sels manganoux en acide permanganique :



Elle se produit à *froid* et progresse rapidement. La figure 20 montre que la réaction de IO_4^- ou de $I_2O_9^{---}$ sur les ions Mu^{++} est possible à tous P_H . Cependant en milieu peu acide, neutre ou alcalin, on oxyde Mn^{++} en un mélange de manganèse tri, tétra, heptavalent.

En milieu acide, les caractéristiques des deux oxydants sont très voisines (MnO_4K N/100 et IO_4H 0,0577 N). On ne peut guère

(11) Voir X. THIESSE, Thèse de Doctorat, p. 100.

oxyder Mn^{++} à une concentration supérieure à $N/100$, nous verrons qu'il en va tout autrement avec le persulfate d'argent.

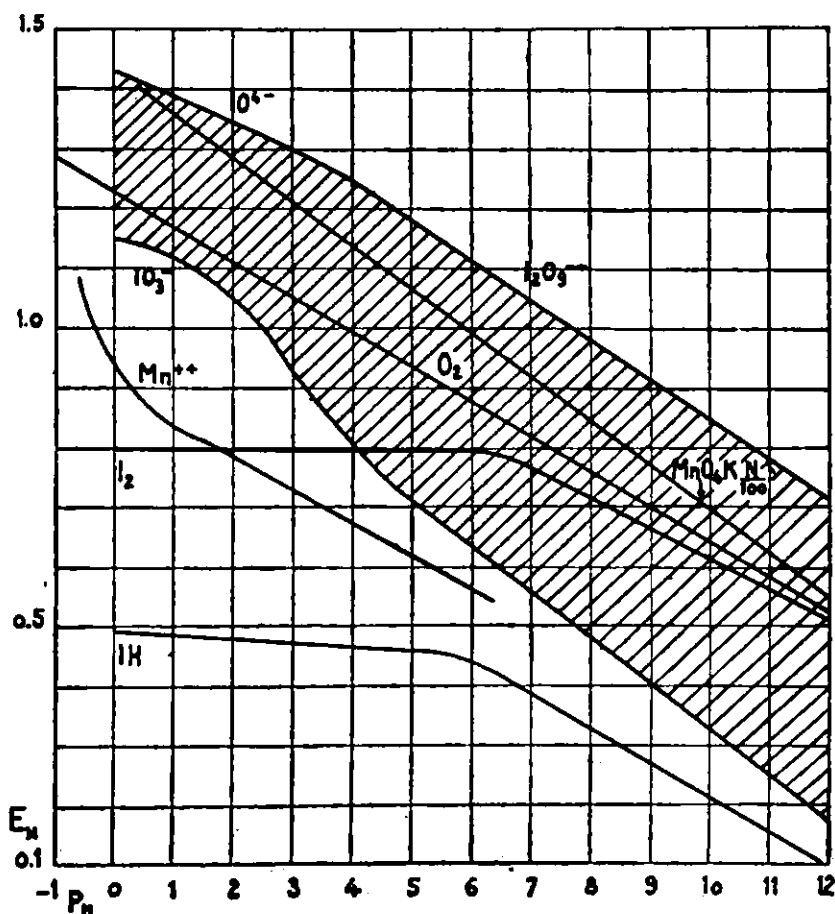


Fig. 20

2° Persulfate de potassium.

Les solutions chaudes de persulfate présentent une odeur très nette d'oxygène ozonisé ; il n'y a donc rien d'étonnant que $S_2O_8K_2$ possède des propriétés oxydantes remarquables : oxydation des sels ferreux en sels ferriques, des iodates en periodates en milieu alcalin, de As_2O_3 en As_2O_5 en milieu basique.

Si l'ion Cr^{+++} ne réagit que lentement (12) en milieu acide (acidité libérée par le persulfate), il est par contre oxydé rapidement et complètement à chaud en milieu *alcalin*.

L'action sur les sels manganoux est très intéressante et retiendra plus longtemps notre attention.

a) *Caractéristique de l'acide persulfurique (0,0577 N) (fig. 21).*
— On obtient la courbe ABCD. Si on trace la droite relative à l'électrode à oxygène on remarque que l'ion $S_2O_8^{--}$ est surtendu par rapport à O_2 dans les régions très acides ($P_H < 0,80$) et dans les régions de $P_H > 5-6$.

(12) Le nitrate d'argent catalyse la réaction à 60° (dosage Cr^{+++} dans les aciers).

Il faudra s'attendre à une *grande réactivité de l'anion $S_2O_8^{--}$ en milieux acide et alcalin*. C'est bien ce que l'expérience confirme.

La constance du potentiel entre $P_H = 3,50$ et $P_H = 7,75$ est remarquable (0,92 volt) mais nous n'avons pu trouver jusqu'ici d'explication satisfaisante à ce phénomène.

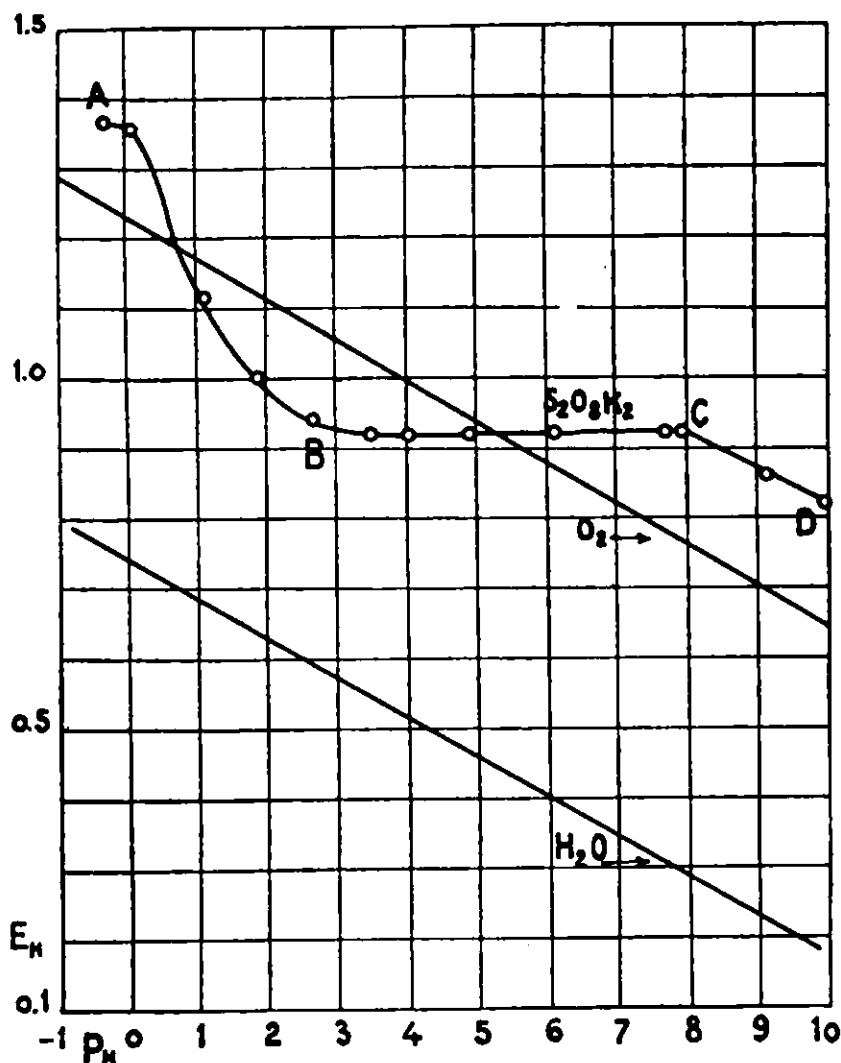


Fig. 21

b) *Oxydation des sels manganoux.* — Une application analytique importante du persulfate de potassium est l'oxydation des sels manganoux en permanganate suivie de l'estimation colorimétrique ou non du manganèse.

Rappelons succinctement les faits expérimentaux :

1° *En milieu alcalin* $S_2O_8K_2$ oxyde l'hydroxyde manganoux en $MnO_2 \cdot xH_2O$.

A chaud l'oxydation va en partie jusqu'au stade MnO_4K .

2° *En milieu acide, en présence d'un sel d'argent* $S_2O_8K_2$ oxyde les ions Mn^{++} en ions MnO_4^- , lentement à froid, rapidement à 70° C et l'oxydation est alors quantitative, quelle que soit la concentration en ions Mn^{++} , dans certaines conditions de milieu.

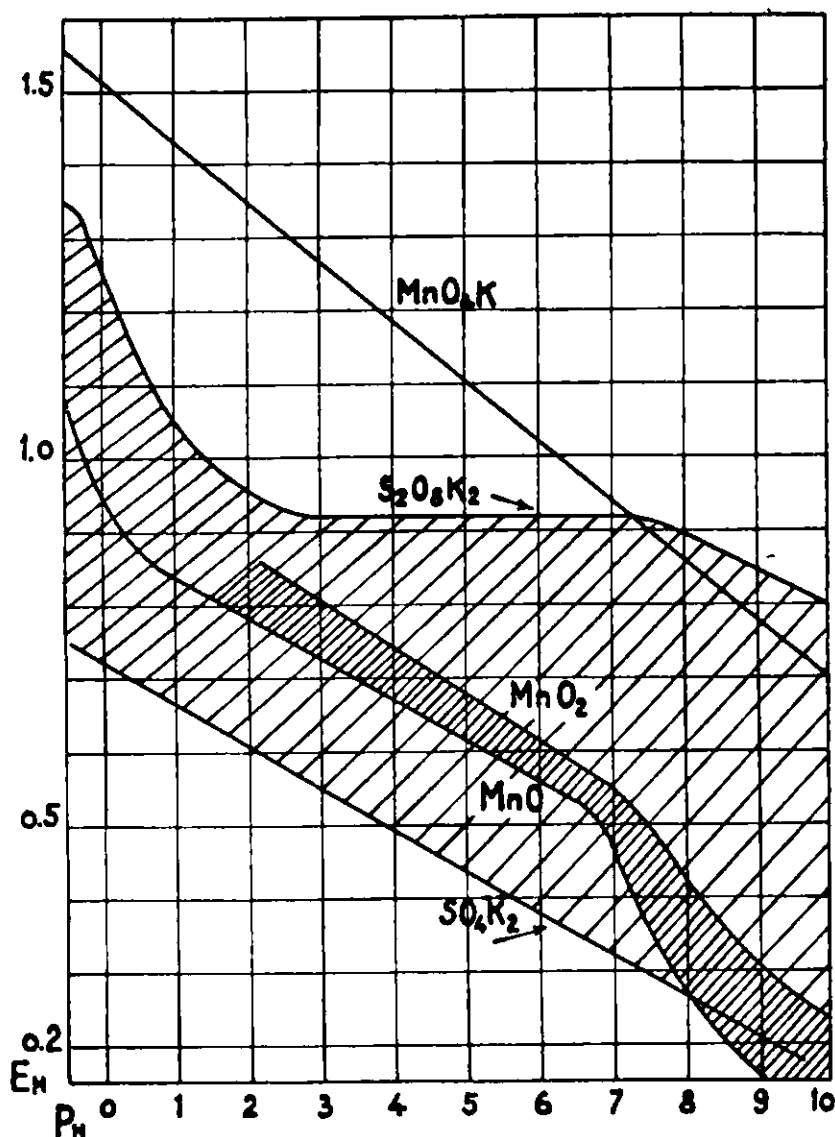
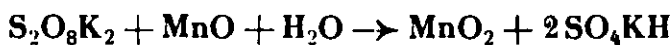


Fig. 22

Action du persulfate seul (fig. 22).

1° Au dessus de $P_H = 7-8$ on a la réaction suivante :



la réaction ne peut aller plus loin :

a) Par suite de la précipitation de MnO_2 pratiquement insoluble.
 b) Parce que la réaction $MnO_2 \rightarrow MnO_4K$ est impossible (l'aire MnO_2/MnO_4K étant englobée par celle de $S_2O_8K_2/SO_4K_2$). A chaud et en milieu très alcalin, on a une transformation partielle de MnO_2 en MnO_4K (le manganate soluble vert est oxydé au contraire quantitativement par le persulfate alcalin ;

2° Au-dessous de $P_H = 7-8$, il n'y a pas à froid de précipitation de $MnO_2 \cdot xH_2O$ à la concentration indiquée, conformément à la dispo-

sition des aires caractéristiques. (Il n'en est pas de même à chaud, 100°, dosage de Mn, sous forme de MnO_2).

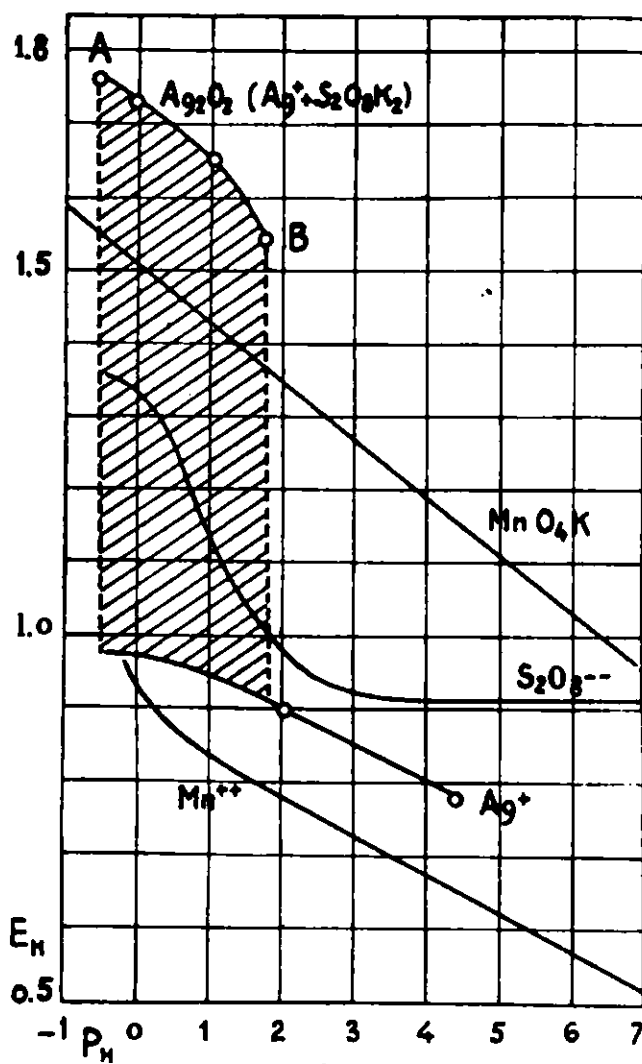
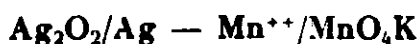


Fig. 23

Action du persulfate en présence d'un sel d'argent.

En présence d'un sel d'argent, le persulfate précipite une substance noire, le peroxyde d'argent de formule variant entre Ag_2O_2 et Ag_3O_4 . Le précipité renferme du nitrate.

Nous avons déterminé la caractéristique de ce composé du moins en milieu acide (fig. 23). La courbe AB est située dans la zone des très hauts potentiels. Lors de la réaction du persulfate d'Ag sur les ions Mn^{++} , ce n'est plus le persulfate qui est l'oxydant réel, mais Ag_2O_2 naissant et le système à considérer est le suivant :



L'aire caractéristique de $\text{MnO}_4\text{K}/\text{Mn}^{++}$ n'englobant plus celle de l'oxydant (hachurée), la réaction est possible à froid : c'est ce que

l'expérience confirme. L'oxydation par Ag_2O_2 est *instantanée* (A. Travers).

B) ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE QUELQUES DÉRIVÉS GÉNÉRATEURS D'EAU OXYGÉNÉE.

Dans ce qui va suivre nous allons considérer une série de persels et de peroxydes très différents de ceux que nous venons d'envisager (peroxyde de sodium, perborate de sodium, acide pervanadique, acide perchromique).

Cette dénomination de *persels* et de *peroxydes* leur est attribuée d'ailleurs plutôt arbitrairement et ne sous-entend nullement l'apparition d'une valence supérieure pour l'élément envisagé (Na, B, V, Cr, etc.). Il est plus normal de les considérer, comme des produits d'addition avec H_2O_2 , plus ou moins stables, selon le P_H envisagé. Nous pouvons ranger ces dérivés de H_2O_2 en deux grandes catégories :

1° Des complexes d'addition de H_2O_2 avec des anhydrides, qui sont eux-mêmes des oxydants : $\text{V}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}_2$; $-\text{TuO}_3, \text{H}_2\text{O}_2$; $-\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}_2$; $-\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}_2$, etc. ;

2° Des complexes d'addition de H_2O_2 avec des substances *indifférentes* ($R_\text{H} \approx 27,7$) au point de vue oxydo-réducteur, NaOH , BO_2Na , CO_2Na_2 , et connus sous les noms de peroxyde de Na, de Ba, perborate de Na, percarbonate de sodium. Les propriétés générales de tous ces corps se rapprocheront de celles de H_2O_2 , et seront identiques à celles de H_2O_2 dans le second groupe. Dans le premier, elles participeront à la fois de celles de H_2O_2 et de celles de l'oxydant envisagé.

1) Complexes d'addition de H_2O_2 avec des anhydrides oxydants.

Nous avons étudié dans le cadre de la méthode des aires caractéristiques deux acides dérivés de l'eau oxygénée : les acides perchromique et pervanadique.

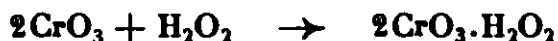
a) Acide perchromique bleu.

Nous avons déterminé les courbes caractéristiques de l'acide chromique seul (0,0577 N), de H_2O_2 à la même concentration et d'un mélange 0,0577 N en H_2O_2 et CrO_2 et cela à divers P_H . Le mélange était d'ailleurs fait directement dans le flacon à prises de potentiels.

Le premier résultat brutal de cette série de mesure est le suivant : le P_H de 1,5 est la limite au-dessus de laquelle H_2O_2 ne réduit pas CrO_3 en Cr^{+++} (13). La réaction par contre se produit en dessous

(13) Entre $\text{P}_\text{H} = 1,5$ et $\text{P}_\text{H} = 3$, le composé bleu se décolore lentement avec dégagement d'oxygène en redonnant l'acide chromique initial. La figure 24 donne comme limite (H) de réduction de CrO_3 , un P_H de l'ordre de $-0,5$, plus faible que la valeur expérimentale.

de cette valeur de P_H et la vitesse croît au fur et à mesure que le P_A diminue ; elle est instantanée pour $P_H = 0$ et s'écrit :



lequel se décompose :

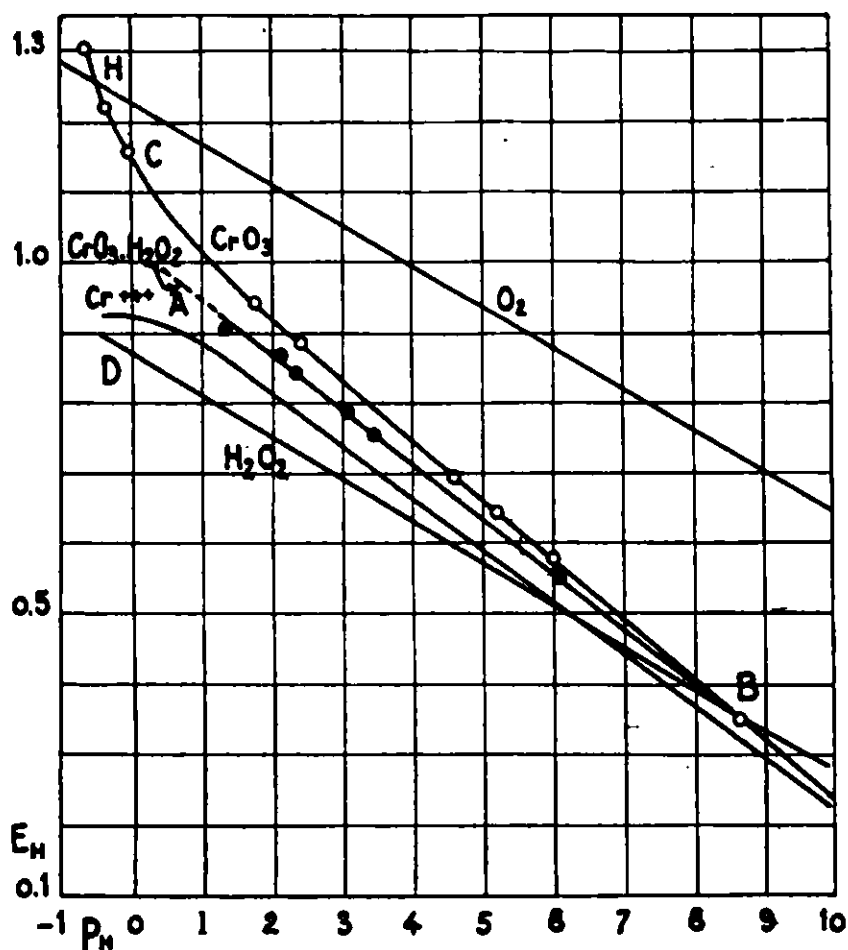


Fig. 24

En définitive l'acide chromique a oxydé H_2O_2 en oxygène. La courbe caractéristique du complexe $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ est représentée sur la figure 24 par la droite AB. On remarque de suite qu'elle se situe entre les courbes CB et DB correspondant respectivement à l'acide chromique et à l'eau oxygénée. Il est par suite difficile d'admettre que le soi-disant acide perchromique corresponde à une valence supérieure du chrome et bien préférable de le considérer comme un composé d'addition de CrO_3 et H_2O_2 .

b) Acide pervanadique.

Les mesures de potentiel et l'acide pervanadique rouge ont été faites sur des mélanges équimoléculaires, 0,0577 N de VO_3Am et

H_2O_2 . La caractéristique correspondant à $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ est représentée figure 25 par la droite ABC. La partie AB correspond au complexe rouge bien connu. Au-dessus de $\text{P}_\text{H} = 2-2,5$ le milieu se décolore et vire au jaune orangé.

La même question qui se posait pour l'acide perchromique réapparaît ici : a-t-on affaire à un composé suroxygéné du vanadium ou à un complexed'addition de V_2O_5 et de H_2O_2 ? La coloration rouge semblerait indiquer qu'une valence supérieure du vanadium est apparue. Mais alors on ne devrait plus trouver les réactions de l'eau oxygénée. Or en milieu suffisamment acide ($\text{P}_\text{H} < 1-1,5$) l'acide pervanadique réduit MnO_4K en sel manganeux, tout comme H_2O_2 avec dégagement d'oxygène.

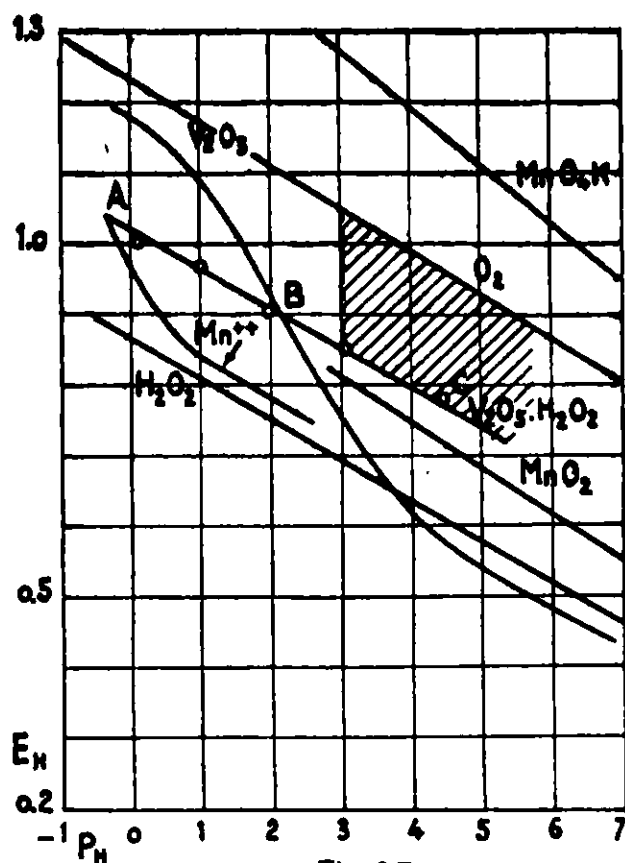


Fig. 25

En milieu neutre par contre $\text{P}_\text{H} \sim 7$ aucune réaction notable ne se produit. L'aire caractéristique $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2$ est en effet, à cet endroit du diagramme, englobée par celle de $\text{MnO}_4\text{K} / \text{MnO}_2$. Il faut attendre très longtemps pour avoir à froid précipitation de MnO_2 : cette réaction lente serait due à notre avis à la très faible décomposition du complexe en V_2O_5 et H_2O_2 .

Ces réactions sont tellement voisines de celles de l'eau oxygénée que nous pensons pouvoir affirmer la présence de cette dernière dans l'acide pervanadique, que nous écrirons en conséquence $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

2) Complexes d'addition de l'eau oxygénée avec des électrolytes indifférents.

Nous avons examiné plus spécialement le peroxyde et le perborate de sodium. Nous avons préparé l'hydrate $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en traitant Na_2O_2 anhydre par de l'eau glacée. Après essorage et séchage du produit obtenu, nous en avons fait par pesée une solution N/10 en oxygène actif. Une solution N/10 de perborate fut aussi préparée. Les potentiels furent mesurés à divers P_H . Les points obtenus se placent sur la courbe caractéristique de H_2O_2 (fig. 26). Il y a identité parfaite de potentiels d'oxydation-réduction entre H_2O_2 , Na_2O_2 et BO_3Na . Il est donc logique d'admettre que les liaisons entre H_2O_2 et Na_2O ou BO_2Na sont très peu solides.

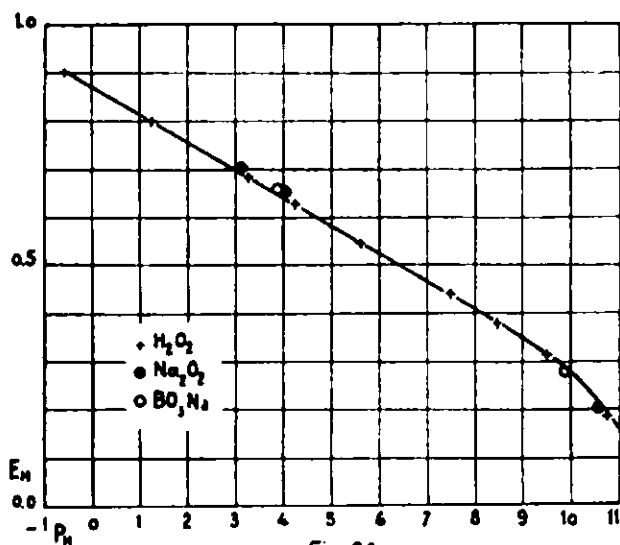


Fig. 26

Conclusions.

Nous avons rapidement passé en revue les propriétés de l'ozone, de l'eau oxygénée et de leurs dérivés. On ne comprend bien les réactions, à première vue surprenantes de l'eau oxygénée, que si on la considère à la fois comme un réducteur, se transformant sous l'action d'un oxydant énergique tel que MnO_4K , par exemple en oxygène moléculaire sortant du champ de la réaction et comme un oxydant qui est réduit en H_2O sous l'action de certains réducteurs.

Pour terminer, nous représenterons sur un même diagramme les courbes caractéristiques de O_2 , H_2O_2 et de leurs dérivés (fig. 27).

Ce graphique indique clairement l'existence de deux familles de fonctions $E(P_H)$.

1° Un groupe situé autour de la caractéristique de O_3 : Ag_2O_2 , IO_4H , MnO_4K , $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$;

2° Un deuxième, situé près de la caractéristique de H_2O_2 (pervanadate, perchromate, Na_2O_2 et BO_3Na).

On peut donc classer, du moins en première approximation, les

peroxydes et les persels en dérivés de l'ozone (persels et peroxydes à hauts potentiels d'oxydation) et en dérivés de l'eau oxygénée (persels et peroxydes à bas potentiels).

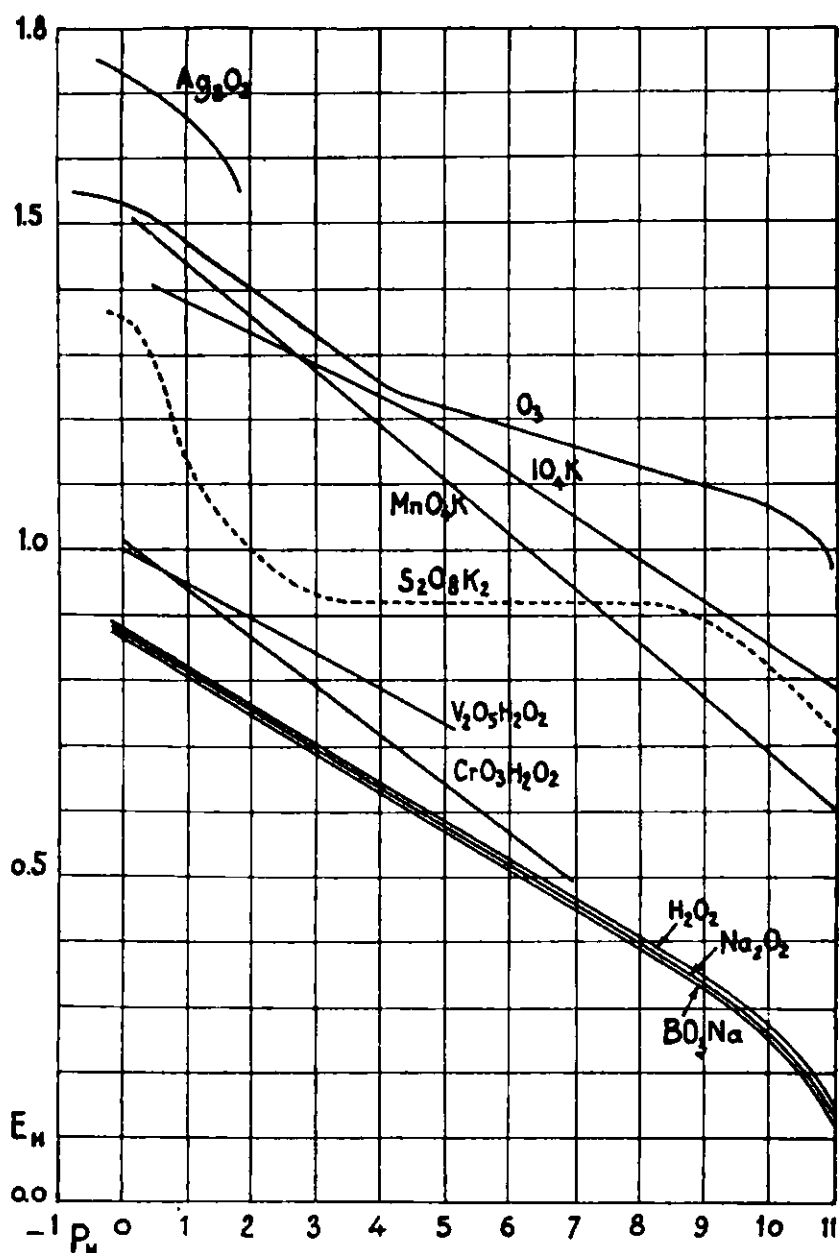
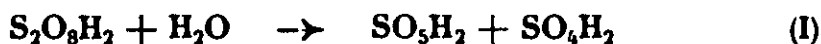


Fig. 27

Le passage de la famille de O_3 à la famille de H_2O_2 se fait en milieu acide par l'intermédiaire de l'acide persulfurique et de l'acide de Caro :



réaction que nous considérons comme une oxydation de l'eau en eau oxygénée. L'acide de Caro formé est en effet un produit d'addition de l'anhydride sulfurique et de H_2O_2 (II) et qui s'hydrolyse suivant (III)



L'acide persulfurique $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$ est bien le terme de passage entre O_3 et H_2O_2 : il est en effet susceptible à la fois de dégager de l'ozone



et d'oxyder H_2O pour donner H_2O_2 :



En terminant nous insisterons sur le fait que tous les résultats obtenus dans ce travail, toutes les conclusions que l'on peut en tirer ne sont valables que pour la température ordinaire et pour des milieux dilués (0,0577 N), les réactions peuvent être très différentes quand la concentration et la température augmentent.

(Laboratoire de Chimie Industrielle de
M. le Professeur A. Travers.

École Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.)

N° 44. — Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. I. Phénylhydrazones et semicarbazones; par Panos GRAMMATICAKIS.

(1.9.1939.)

L'étude des variations du spectre d'absorption du chromophore complexe $\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}_2)\text{C}=\text{NX}$, a montré que :

1° Les spectres d'absorption des semicarbazones du benzaldéhyde et de la propiophénone changent d'une façon très importante par la substitution d'un hydrogène en ortho sur le noyau par un groupe CH_3 ou CH_2O , les substitutions des hydrogènes en méta et para étant sans influence sensible.

2° Pour la phénylhydrazone du benzaldéhyde, le remplacement d'un hydrogène en ortho sur le noyau est accompagné seulement d'un très faible effet bathochrome.

3° La phénylation de la semicarbazone du benzaldéhyde est sans influence sensible mais que, par contre, l'acylation de la phénylhydrazone du benzaldéhyde se traduit par une modification profonde du spectre.

L'auteur donne les méthodes de préparation et de purification de toutes les substances étudiées.

A la suite des recherches effectuées par M^{me} Ramart et ses collaborateurs (1) sur l'absorption dans l'ultra-violet moyen de certains dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones, j'ai entrepris

l'étude systématique de l'absorption du chromophore complexe $C_6H_5.CH=NH$ en étudiant les effets provoqués par le remplacement des différents hydrogènes de ce groupement par divers substituants.

Dans le cas des dérivés azotés (semicarbazones, phénylhydrazones, oximes, etc.) où l'hydrogène fixé sur le carbone du groupe

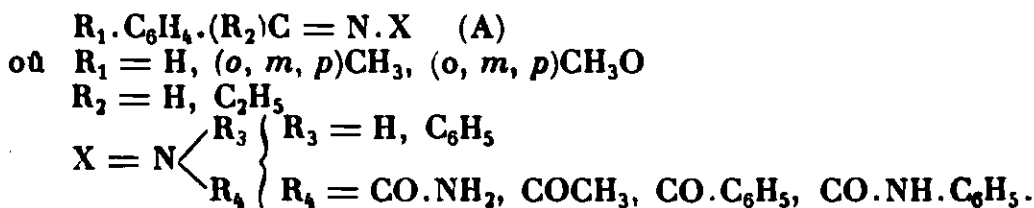
$HC=NH$ est substitué par un radical $-C \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{smallmatrix}$, M^{me} Ramart et ses

collaborateurs (1) ont observé une différence notable entre l'absorption de ces composés et celle des composés dans lesquels ce même hydrogène n'est pas substitué ou bien est substitué par un radical

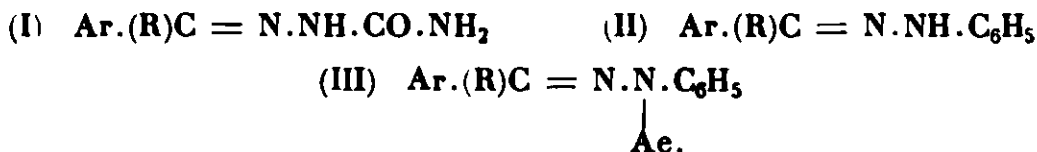
alcoyle autre que $-C \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{smallmatrix}$

Cette différence d'absorption a été attribuée par M^{me} Ramart (2) soit à une modification dans les angles valentiels de certains des atomes engagés dans le groupe fonctionnel, soit encore à un réarrangement électronique de ces éléments.

Dans le présent travail, j'apporte une contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultrat-violet moyen de certains dérivés des hydrazones des aldéhydes et des cétones aromatiques du type général :



De l'étude spectrale des corps azotés de la forme (A), il résulte que ces composés présentent des courbes d'absorption qui correspondent, au moins dans les conditions expérimentales utilisées, aux formules par lesquelles ces substances sont généralement représentées, c'est-à-dire (I) (semicarbazones), (II) (phénylhydrazones) et (III) (acylphénylhydrazones).



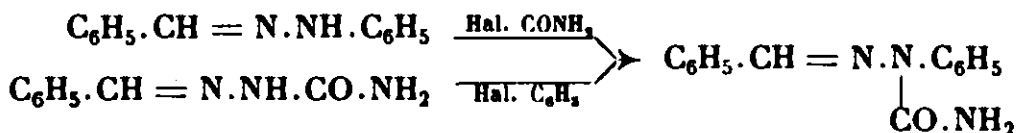
Influence du radical R_1 . — Dans le cas de la semicarbazone et phénylhydrazone du benzaldéhyde, la substitution d'un hydrogène en position ortho sur le noyau benzénique par un radical CH_3 ou CH_3O provoque un effet bathochrome plus grand pour le CH_3O que pour le CH_3 (fig. I, III). De plus, le remplacement de l'hydrogène en position ortho par le groupe CH_3O dans la semicarbazone du benzaldéhyde a pour conséquence le dédoublement de la bande d'absorption la plus proche du visible et, par suite, un changement de la forme de la courbe d'absorption (fig. I).

Par contre pour la semicarbazone de la propiophénone, le remplacement de l'hydrogène en ortho par un groupe CH_3 ou CH_3O est accompagné d'un élargissement considérable de la bande d'absorption la plus proche du visible entraînant un changement notable dans la forme de la courbe d'absorption et d'un effet hypsochrome plus grand pour le CH_3 que pour le CH_3O (*fig. II*).

En ce qui concerne les substitutions de l'hydrogène en position méta et para sur le noyau benzénique par les radicaux CH_3 ou CH_3O , la modification de couleur, qui accompagne cette substitution, consiste, généralement, en un faible déplacement de l'absorption vers le visible (*fig. I, II, III*).

Influence du radical R_2 . — Le remplacement de l'hydrogène du groupe HC=N par le radical C_2H_5 (passage des semicarbazones des aldéhydes ArCHO à celles des éthylcétones $\text{ArCO.C}_2\text{H}_5$) est accompagné d'un effet hypsochrome lequel est plus fort pour les dérivés ortho substitués (*fig. II*) (*).

Influence du radical X . — En vue d'étudier les relations spectrales entre la phénylhydrazone et la semicarbazone du benzaldéhyde, j'ai mesuré l'absorption de quelques dérivés acylés typiques de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (dérivés acétylé, benzoylé, carbamylé, phényl-carbamylé). En effet, la carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH=N.N}(\text{CO.NH}_2).\text{C}_6\text{H}_5$, peut être considérée comme dérivant soit de la semicarbazone du benzaldéhyde par phénylation, soit de la phénylhydrazone du benzaldéhyde par carbamylation suivant le schéma :



La comparaison des spectres d'absorption de la phénylhydrazone du benzaldéhyde et de la carbamylphénylhydrazone du même aldéhyde, montre que la carbamylation, comme en général l'acylation, de la phénylhydrazone est accompagnée d'un fort effet hypsochrome avec un changement important de la forme de la courbe d'absorption (fusion des deux bandes d'absorption les plus proches du visible de la phénylhydrazone en une seule) (*fig. IV*).

D'autre part en comparant les spectres d'absorption de la semicarbazone et de la carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde, on constate que ces deux composés possèdent une absorption voisine et que, par suite, la substitution de l'hydrogène du groupe imine, de la semicarbazone par un phényle est sans influence sensible : on observe seulement un trèsfaible déplacement de la courbe d'absorption vers le visible.

(*) Les effets provoqués par les différents radicaux R_1 et R_2 sur les spectres d'absorption de corps de la forme (A), s'observent également d'une façon générale, pour d'autres dérivés azotés de la même forme (A) oximes et leurs dérivés O et N alcoylés, imines, etc.). Voir P. GRAMMATICAKIS, Contribution à l'étude spectrale et chimique des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques (Thèse de Doctorat, Jouve, Paris 1938).

D'ailleurs, le fait qu'une phénylhydrazone est plus absorbante que la semicarbazone dérivée du même corps carbonylé est en accord avec les résultats précédents.

Il est à remarquer que les effets provoqués sur les spectres d'absorption de la phénylhydrazone et de la semicarbazone du benzaldéhyde par l'introduction d'un radical acyle ou phényle dans le groupe imine de ces substances sont analogues à ceux observés dans le cas de la phénylhydrazine (3) et de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (4).

Enfin, l'examen des courbes d'absorption de la phénylcarbamyl-phénylhydrazone, $C_6H_5.CH=N.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5$, de la benzoyl-phénylhydrazone du benzaldéhyde, $C_6H_5CH=N.N(CO.C_6H_5).C_6H_5$, et des substances dérivant de ces phénylhydrazones par saturation du groupe $C=N$ (*fig. V*), montre que ces derniers composés réduits possèdent la même absorption que les α -acylphénylhydrazines, $NH_2.N(Ac)C_6H_5$, et que, par conséquent, le groupe déterminant principalement l'absorption des phénylhydrazones et des semicarbazones du benzaldéhyde est bien le chromophore complexe $C_6H_5.CH=N-$.

Remarque. — Il aurait été intéressant de comparer l'absorption de la semicarbazone et de la phénylhydrazone du benzaldéhyde à celle de l'hydrazone et de l'imine du même aldéhyde. Mais ces corps étant difficiles à obtenir à l'état optiquement pur, j'ai dû renoncer à faire leur étude spectrale.

En résumé, l'étude des variations du spectre d'absorption des phénylhydrazones et des semicarbazones des arylaldéhydes et des éthyl-aryl-cétones provoquées par la substitution des différents hydrogènes du chromophore complexe $C_6H_5CH=NH$ par divers groupes a montré que :

1° La substitution de l'hydrogène en position ortho sur le noyau benzénique par un CH_3 ou CH_3O , est accompagnée, en général, d'un changement assez profond de l'absorption des semicarbazones (forme et position de la courbe), la même substitution en position méta et para n'ayant pas d'influence importante. Dans le cas de la phénylhydrazone du benzaldéhyde la substitution de l'hydrogène en ortho par un CH_3 ou un CH_3O sur le noyau produit seulement un faible effet bathochrome.

2° Le remplacement de l'hydrogène fixé sur le carbone du groupe $CH=N$ par un C_2H_5 dans le cas de la semicarbazone est accompagné d'un effet hypsochrome et, de plus, pour les dérivés ortho substitués d'une modification importante de la forme de la courbe d'absorption.

3° La substitution de l'hydrogène du groupe NH de la phénylhydrazone du benzaldéhyde par un acyle modifie *profondément* le spectre d'absorption de cette substance (forme et position de la courbe), tandis que la substitution de l'hydrogène du même groupe NH de la semicarbazone du benzaldéhyde par un phényle ne provoque pas un changement sensible du spectre d'absorption de cette substance. Ceci est en accord avec le fait qu'une phénylhydrazone est plus absorbante que la semicarbazone dérivée du même corps carbonylé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de N/100, N/1.000 et N/10.000 sauf pour quelques substances très peu solubles dans l'alcool pour lesquelles on n'a pu utiliser que les deux dernières concentrations.

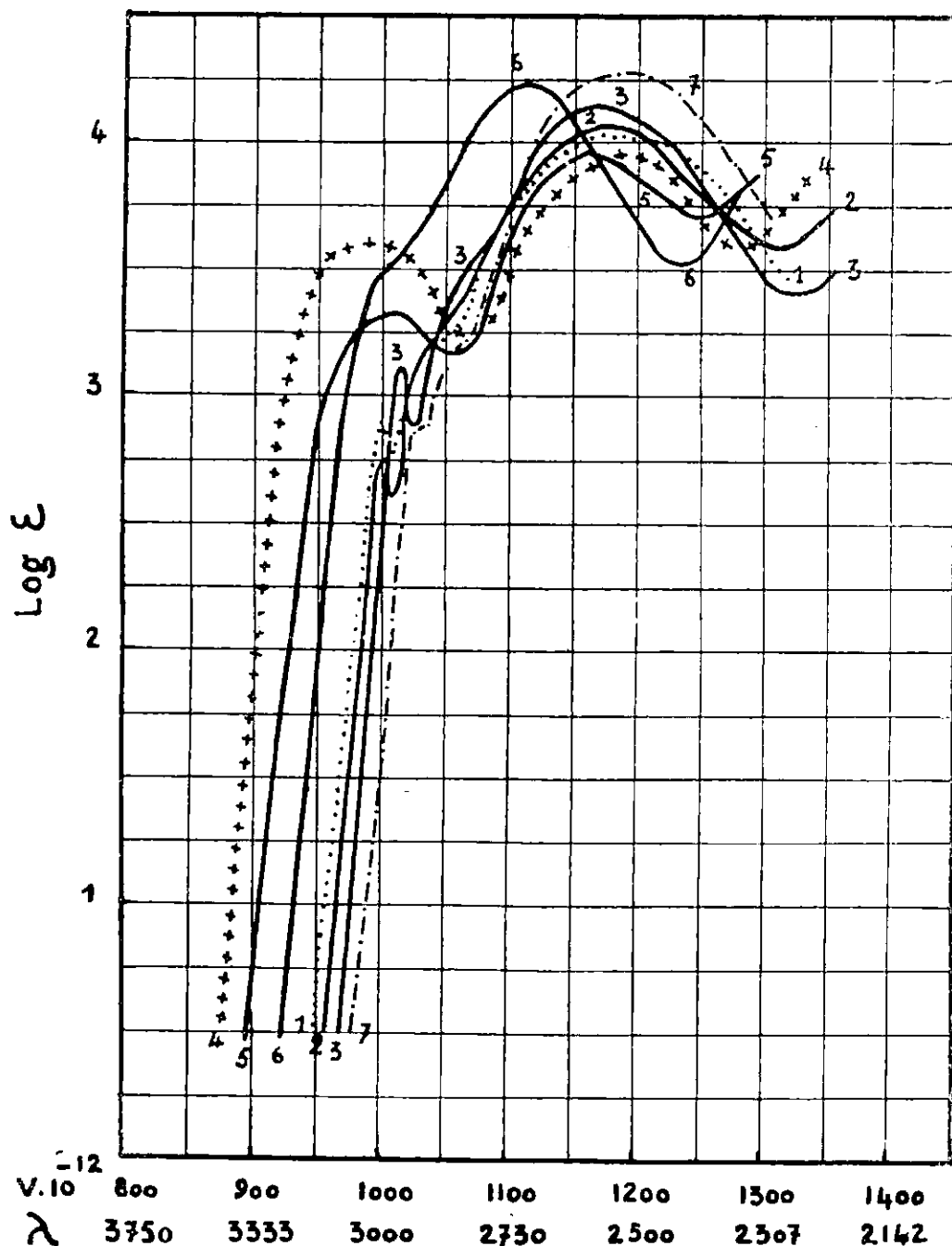


Fig. 1

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et, en abscisses, les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

1° *Semicarbazones des aldéhydes.* — Sur la figure 1 se trouvent tracées les courbes d'absorption des semicarbazones de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5), du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6) et du benzaldéhyde (courbe 7). A l'excep-

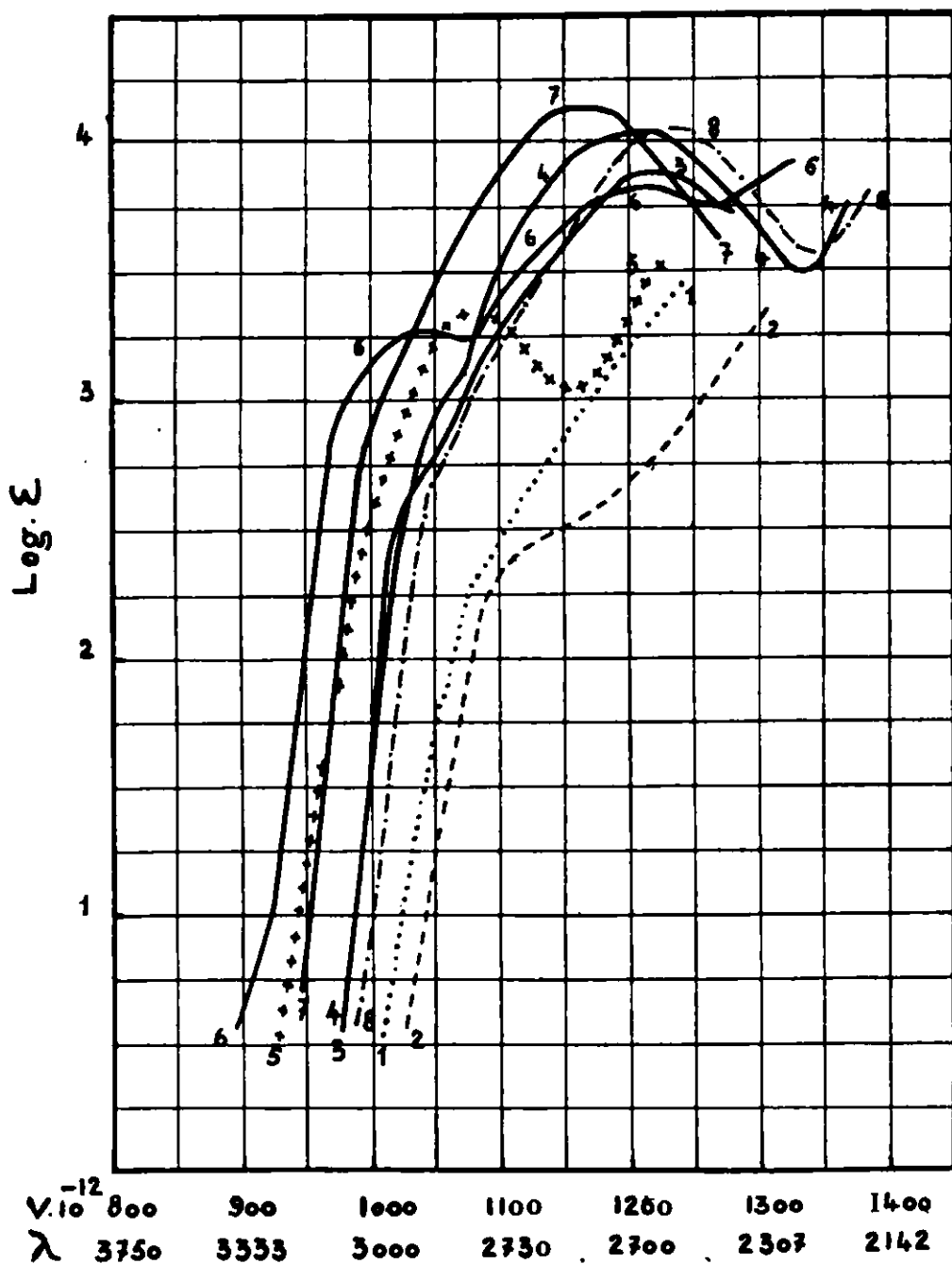


Fig. 11

tion de la semicarbazone de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde tous ces composés possèdent des courbes semblables présentant une large bande d'absorption ayant son maximum entre 2.800 et 2.900 Å ; cette bande unique est remplacée dans le cas de la semicarbazone de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde par deux bandes.

La comparaison des courbes de tous ces composés montre, d'autre part, que la substitution d'un hydrogène en différentes positions sur le noyau benzénique par un CH_3 ou un CH_3O est accompagnée d'un effet bathochrome plus grand pour le CH_3O que pour le CH_3 , l'influence de la substitution en ortho étant, de plus, toujours plus grande.

2° *Semicarbazones des cétones*. — La figure II contient les courbes des semicarbazones de l'*o*-méthylpropiophénone (courbe 1), de la *m*-méthylpropiophénone (courbe 2), de la *p*-méthylpropiophénone (courbe 3), de l'*o*-méthoxypropiophénone (courbe 4), de la *m*-méthoxypropiophénone (courbe 5), de la *p*-méthoxypropiophénone (courbe 6) et de la propiophénone (courbe 7). La comparaison des courbes d'absorption de ces semicarbazones montre que : 1° tous ces composés possèdent des courbes semblables entre elles et semblables aux courbes des semicarbazones des aldéhydes précédents, les semicarbazones de l'*o*-méthylpropiophénone et de l'*o*-méthoxypropiophénone présentant un élargissement très important de la bande d'absorption la plus proche du visible. 2° Le remplacement d'un hydrogène en position ortho sur le noyau de la semicarbazone par un CH_3 ou un CH_3O se traduit, contrairement à ce qui a été observé pour les semicarbazones des aldéhydes correspondants, par un effet hypsochrome plus grand pour le CH_3 que pour le CH_3O .

3° *Phénylhydrazones des aldéhydes*. — Sur la figure III se trouvent tracées les courbes des phénylhydrazones de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5), du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6). De la comparaison de ces courbes d'absorption entre elles ainsi qu'avec celle de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (fig. III, courbe 7) (*), on peut constater que dans le cas où la substitution se fait en ortho, l'effet bathochrome produit par le groupe CH_3O est plus important que celui qui est produit par le groupe CH_3 .

4° *Acylphénylhydrazones du benzaldéhyde*. — Sur la figure IV sont représentées les courbes de l'acétylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 1), de la carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 2), de la phénylcarbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 3), de la benzoylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 4), de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 5) et de la semicarbazone du benzaldéhyde (courbe 6).

(*) Les courbes d'absorption des semicarbazones du benzaldéhyde et de la propiophénone ainsi que celle de la phénylhydrazone du benzaldéhyde ont été empruntées à M^{me} Ramart-Lucas et à ses collaborateurs.

On constate que les acétyl-, carbamyl- et benzoyl-phénylhydrazones du benzaldéhyde présentent une absorption voisine de celle de la semicarbazone du benzaldéhyde et différente (forme et position des bandes) de la phénylhydrazone du benzaldéhyde.

La comparaison des spectres d'absorption de la β -benzhydryl- α -benzoyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 2) et de la β -benzoyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 3) (*) montre que ces deux com-

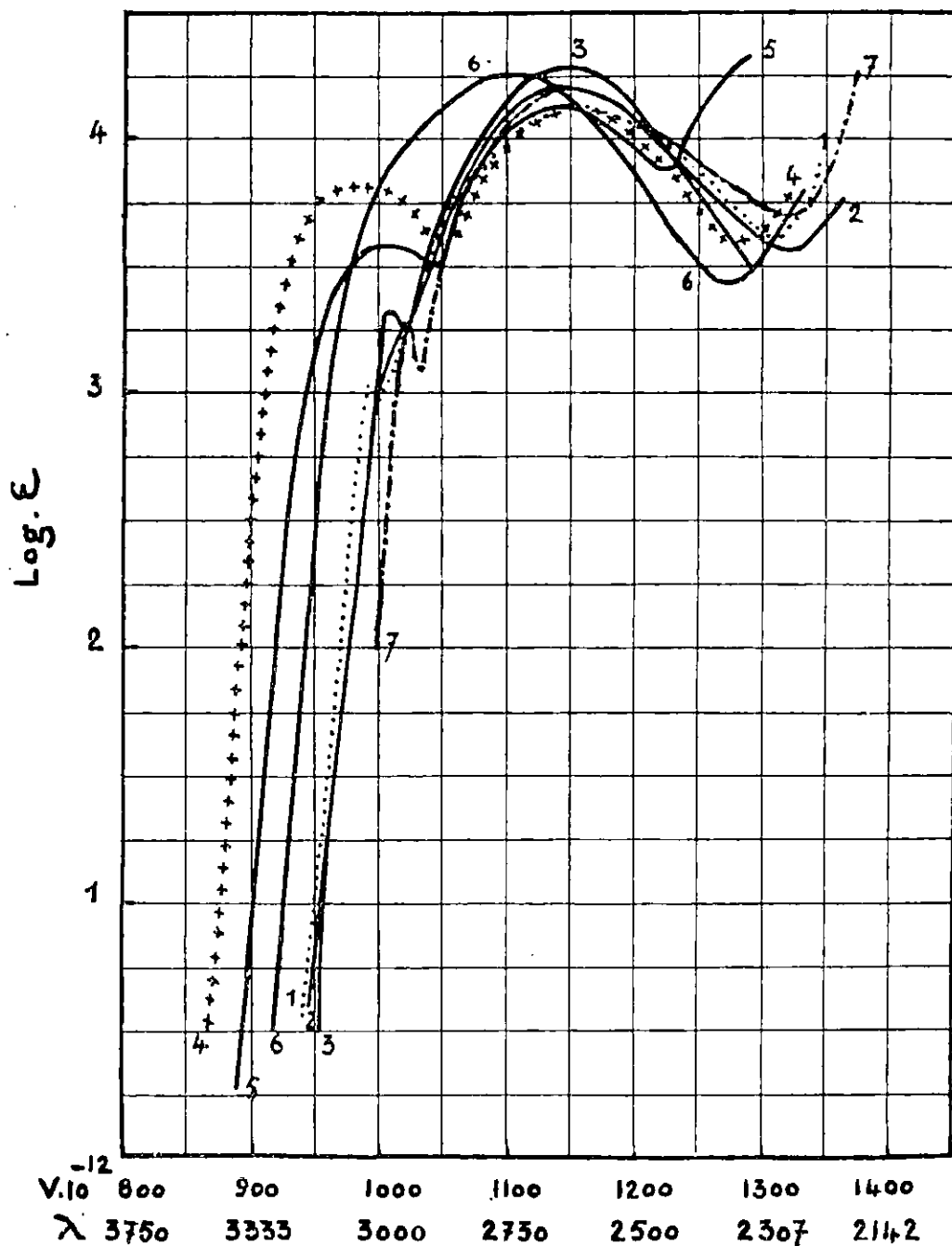


Fig. III

(*) Cette courbe a été empruntée à D. Biquard et P. Grammaticakis (5).

posés possèdent une absorption sensiblement identique en accord avec ce qui a été observé dans des cas analogues (5). Mais si l'on compare ces courbes avec celle de la benzoylphénylhydrazone du benzaldéhyde (*fig. V*, courbe 1), on observe une différence profonde en ce qui concerne la forme et la position de ces courbes. Ceci traduit la disparition du chromophore complexe $C_6H_5 \cdot CH=NH$ quand on passe de la benzoylphénylhydrazone du benzaldéhyde à la β -benzhydryl- α -benzoyl-phénylhydrazine.

Un phénomène analogue s'observe si l'on compare la courbe d'absorption de la phénylcarbamyl-phénylhydrazone du benzal-

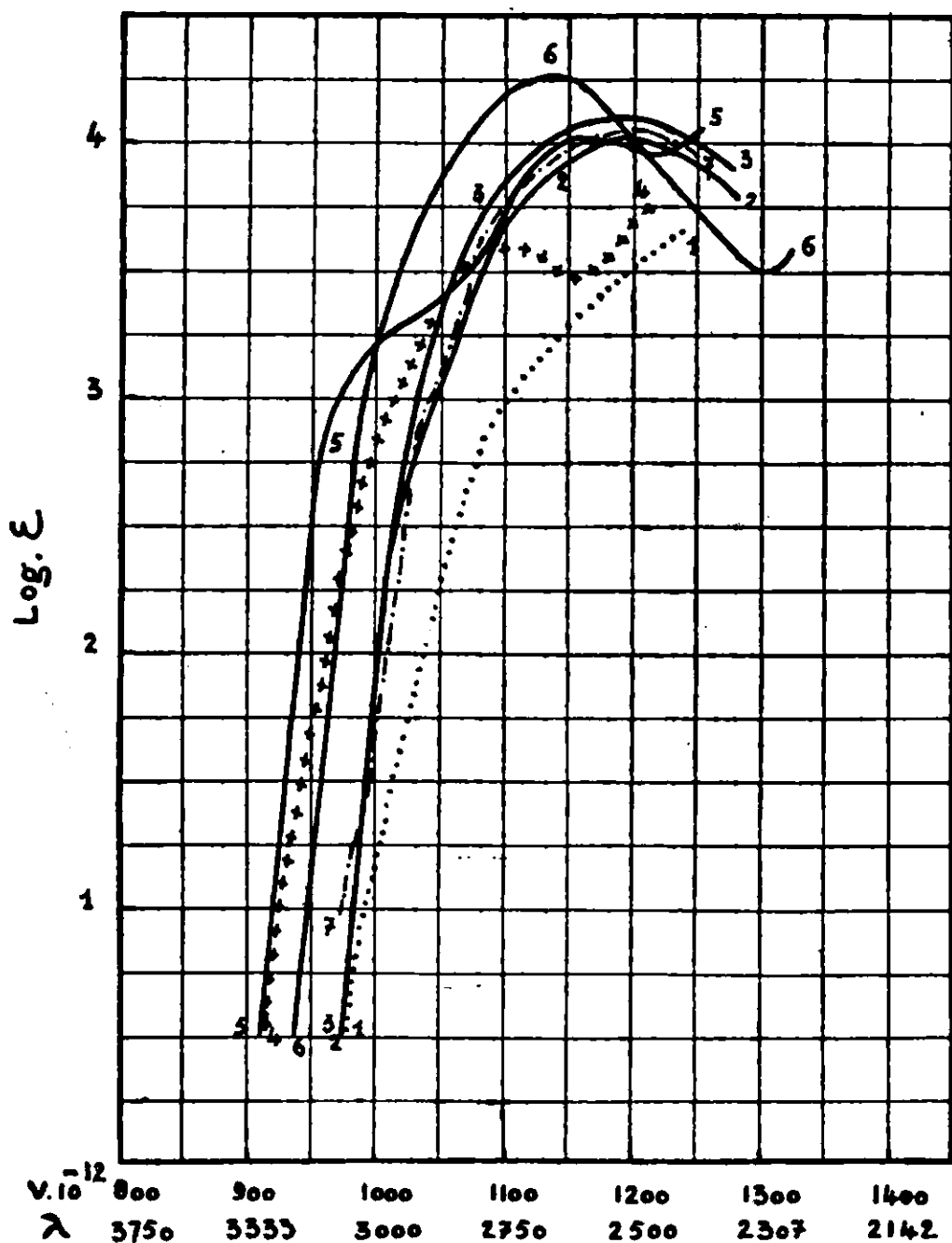


Fig. IV

déhyde (*fig. V*, courbe 4) avec les courbes des substances dérivant de cette dernière par saturation de la double liaison du groupe $C=N$; par exemple avec les courbes des β -(α' -phényléthyl)- α -phénylcarbamyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 5),

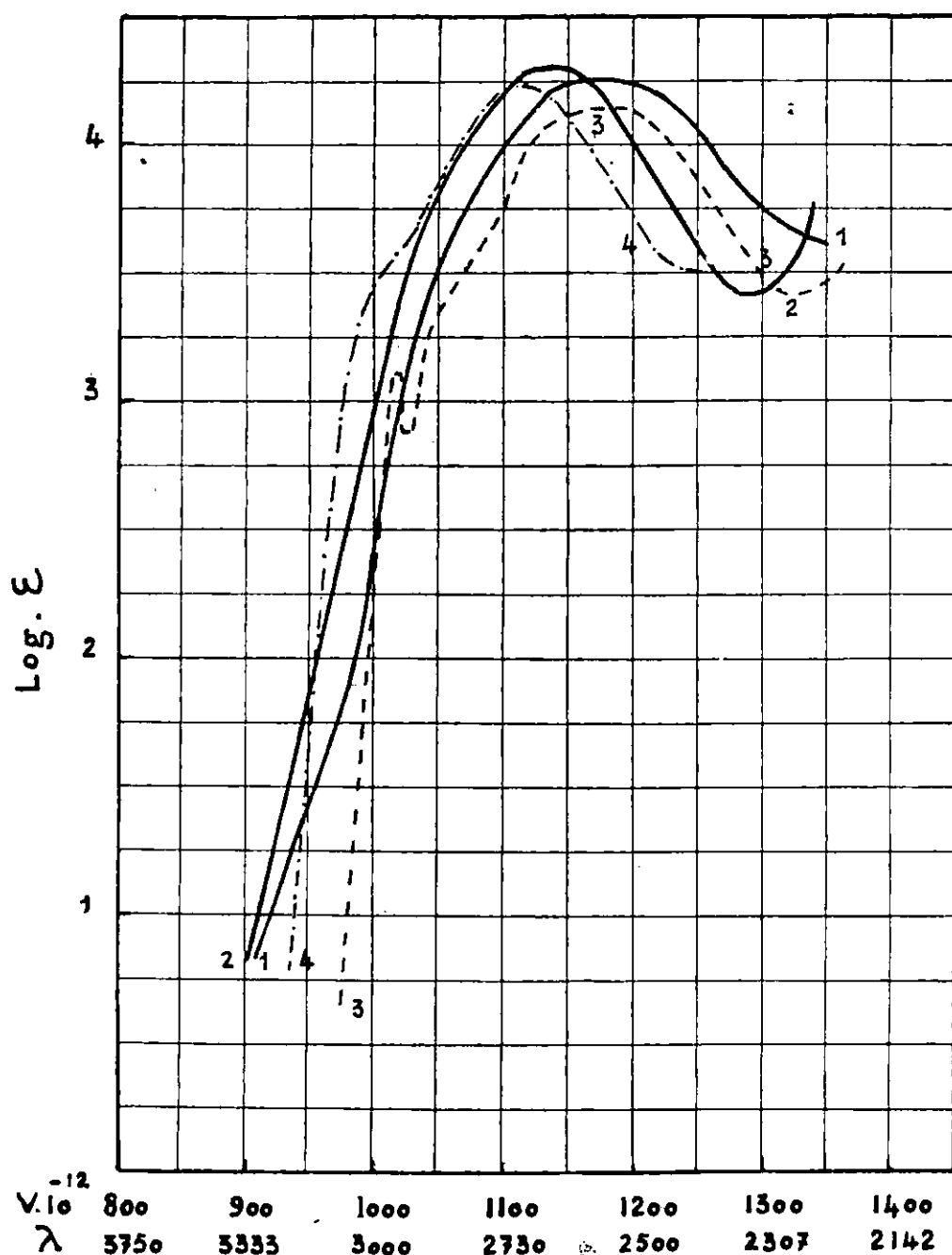


Fig. V

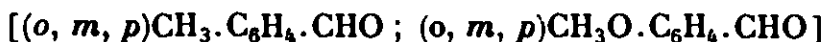
$C_6H_5 \cdot (CH_3)CHNH \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$,
 β -(α' -phénylpropyl)- α -phénylcarbamyl-phénylhydrazine (*fig. V*,
 courbe 6), $C_6H_5(C_2H_5)CH \cdot NH \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, β -benzhydryl-
 α -phénylcarbamyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 7),
 $(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$,
 ces trois dernières substances présentant une absorption identique.

II. — Préparation et purification des corps étudiés.

Les mesures d'absorption dans l'ultra-violet exigeant une purification rigoureuse des produits étudiés, il était nécessaire de s'adresser à des méthodes de préparation au cours desquelles il ne se forme pas de produits secondaires absorbants difficiles à éliminer, et de n'utiliser que des matières premières exemptes d'impuretés.

Etant donné que les aldéhydes et les cétones employées ne sont pas des produits facilement accessibles, je citerai d'abord les méthodes que j'ai utilisées pour les obtenir commodément et avec d'excellents rendements.

A. Préparation des aldéhydes.



Les aldéhydes toluïques (*o*, *m* et *p*) ont été préparés, principalement, par hydrolyse du complexe hexaméthylène-tétramine + chlorure de xylène, tandis que les aldéhydes ausiques (*o* et *m*) ont été obtenus par méthylation des oxybenzaldéhydes correspondants.

1° *o*-Méthylbenzaldéhyde. — J'ai préparé cet aldéhyde par la méthode de Sommelet (6), en faisant bouillir une solution aqueuse du composé d'addition de chlorure d'*o*-xylène et d'hexaméthylène-tétramine ($C_6H_{12}N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ Cl \end{smallmatrix}$). J'ai utilisé le dérivé chloré du xylène à la place du dérivé bromé employé par Sommelet, car le chlorure est moins irritant.

Le chlorure d'*o*-xylène, nécessaire à la préparation du composé d'addition, a été obtenu en traitant par une quantité insuffisante de chlore sec (2/3 mol.) les vapeurs d'*o*-xylène pur (1 mol). Il ne se forme dans ces conditions que très peu de dérivés dichlorés et, après deux rectifications, on isole, avec un rendement de 85 0/0 du chlorure d'*o*-xylène pur. C'est un liquide incolore à odeur piquante, distillant à 74° sous 13 mm.

Une molécule de chlorure d'*o*-xylène ainsi préparé, a été ajoutée à une molécule de l'hexaméthylène-tétramine pulvérisée et délayée avec 5 fois son poids de chloroforme. On chauffe très doucement au bain-marie pendant 3 heures. Dès que le chloroforme commence à bouillir la réaction s'anime et s'achève rapidement. Puis on enlève l'hexaméthylène-tétramine et le chlorure de xylène qui n'ont pas réagi par un essorage à la trompe et, après lavage avec un peu de chloroforme, on obtient le produit d'addition du chlorure d'*o*-xylène et de l'hexaméthylène-tétramine.

Celui-ci est ensuite dissous dans 5 fois son poids d'eau et chauffé à l'ébullition pendant 1/2 heure. L'aldéhyde formé par la décomposition du complexe est entraîné par un courant de vapeur d'eau.

L'huile qui surnage dans le distillat est décantée et agitée avec une solution concentrée de bisulfite de sodium. La combinaison qui se dépose est essorée, lavée à l'éther, puis décomposée par

une solution concentrée tiède de carbonate de sodium. La solution est épuisée à l'éther.

L'extrait étheré séché sur SO_4Na_2 a été chauffé au bain-marie pour évaporer l'éther; le résidu distillé fournit l'*o*-méthylbenzaldéhyde avec un rendement de 60 0/0 par rapport au dérivé chloré utilisé. Cet aldéhyde est un liquide incolore, d'odeur agréable, qui distille à 90° sous 20 mm.

Remarque. — J'ai également préparé l'*o*-méthylbenzaldéhyde par la méthode classique de Lauth-Grimaux, utilisée dans le présent cas par Raymann (7); on chauffe à l'ébullition pendant 10 à 24 heures 1 mol. de chlorure de xylène, 1/2 mol. de nitrate de plomb et 7 fois son poids d'eau. Mais, malgré les essais faits en vue d'obtenir de meilleurs rendements, je n'ai pas eu des résultats satisfaisants.

J'ai tenté aussi d'obtenir l'aldéhyde précité à partir de l'oxylène par oxydation (bioxyde de manganèse (8), bioxyde de plomb (8), persulfate d'ammonium (8), persulfate de potassium et chlorure de nitrosyle). Mais je n'ai pu obtenir que des résultats médiocres, malgré la variété des conditions opératoires.

La méthode de Stephen (9), qui consiste à réduire le chlorure d'imide de l'acide *o*-méthylbenzoïque par une solution étherée de chlorure d'étain, m'a donné des rendements insignifiants. Par contre, la même méthode fournit d'excellents résultats dans le cas des *m*- et *p*-méthylbenzaldéhydes et des *m*- et *p*-méthoxybenzaldéhydes. Mais elle ne peut être utilisée pour la préparation de grandes quantités de ces substances par suite des volumes considérables d'éther anhydre qu'elle nécessite.

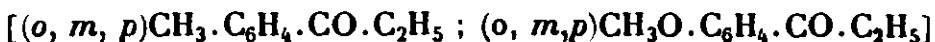
2° *m*-Méthylbenzaldéhyde. — Préparé par les mêmes méthodes que son isomère ortho et plus particulièrement par la méthode de Sommelet, distille à 84° sous 14 mm.

3° *p*-Méthylbenzaldéhyde. — J'ai préparé cet aldéhyde en employant les mêmes procédés qui m'ont servi pour la préparation de ses isomères; de plus j'ai utilisé la méthode classique de Gattermann. Cet aldéhyde distille à 90° sous 17 mm.

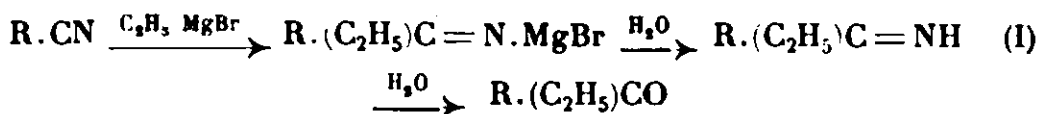
4° *o*-Méthoxybenzaldéhyde. — Il a été obtenu avec un rendement théorique par méthylation de l'aldéhyde salicylique au moyen de sulfate de méthyle en milieu alcalin suivant Bayer et Villinger (10). Cet aldéhyde régénéré de sa combinaison bisulfite distille à 111° sous 10 mm.

5° *m*-Méthoxybenzaldéhyde. — Préparé comme son isomère ortho, il distille à 125° sous 30 mm.

B. — Préparation des cétones.



Toutes les cétones que j'ai préparées étaient connues sauf *m*- $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ et avaient été obtenues par divers procédés. J'en ai fait la synthèse par la méthode classique de Bialise (11) en faisant agir le bromure d'éthylmagnésium sur les nitriles correspondants suivant le schéma :

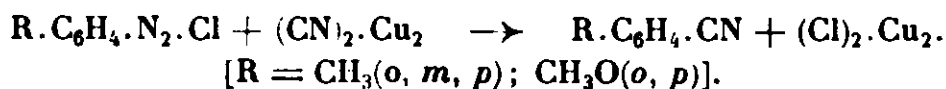


Je dois remarquer que les imines (I) formées au cours de la réaction peuvent être isolées. Mais, étant donné que leur obtention à l'état optiquement pur est très difficile, j'ai renoncé à les étudier.

Pour préparer les nitriles, j'ai utilisé, en général, les procédés suivants :

1° Déshydratation des aldoximes par distillation sur P_2O_5 ou par action du chlorure de thionyle sur leur solution chloroformique refroidie à 0° (rendement théorique) ;

2° Action du cyanure cuivreux sur les sels de diazonium selon le schéma :



La technique de cette méthode classique de Sandmeyer modifiée par H. Clarke et R. Reand (12) pour la préparation des *o*- et *p*-méthylbenzonitriles, consiste à décomposer le sel de diazonium après neutralisation au papier de tournesol, à l'aide d'une solution de cyanure cuivreux dans le cyanure de potassium, en ayant soin toutefois, de prolonger le chauffage à $50\text{--}60^\circ$ jusqu'à décomposition complète du diazoïque. Les rendements en nitriles obtenus par ce mode opératoire s'élèvent à 70-80 0/0 de la théorie.

A côté de ces deux méthodes générales, j'ai utilisé spécialement pour la préparation des toluinitriles (*o*, *m* et *p*) une variante de la méthode de Nicodemus (13), en faisant passer lentement et sous pression réduite les vapeurs des toluidines formylées à travers un tube rempli d'agglomérés de terre d'infusoires et chauffé à 450° . Le distillat, lavé à ClH dilué, a été traité ensuite comme d'habitude. Le rendement de cette méthode en nitriles purs est de 80 0/0 de la théorie.

Les nitriles ainsi préparés ont été condensés avec le bromure d'éthylmagnésium selon la technique habituelle. Le produit de condensation du nitrile (1 mol.) et du bromure d'éthylmagnésium (2 mol.) a été décomposé par un mélange réfrigérant (glace + ClNH_4). Le résidu de l'extraction étherée a été chauffé à reflux avec ClH au 1/3 jusqu'à ce que la couche cétonique n'augmentât plus. Ce traitement direct par ClH permet à la fois d'hydrolyser les cétimines et les produits de condensation des cétimines qui auraient pu déjà se former et d'éviter leur formation ultérieure. Ce procédé permet d'augmenter le rendement en cétone de façon importante. La cétone ainsi obtenue a été purifiée par entraînement à la vapeur d'eau et par distillation sous pression réduite. On obtient par ce mode opératoire des cétones avec un rendement de 88-95 0/0 de la théorie.

Remarques. — 1° J'ai obtenu la *p*-méthylpropiophénone et la *p*-méthoxypropiophénone par action du $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$ et $p\text{-CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$

sur le nitrile propionique mais avec un rendement inférieur à celui de la méthode précédente.

2° J'ai préparé, également, les mêmes cétones par action du chlorure de l'acide propionique sur les organozinciques, $p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{ZnBr}$ et $p\text{-CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{ZnBr}$, eux-mêmes préparés par double décomposition des organomagnésiens mixtes correspondants avec Cl_2Zn , selon la méthode classique de Blaise. Mais j'ai renoncé à employer cette méthode du fait qu'elle est compliquée et que ses rendements sont inférieurs à ceux qu'on obtient par le procédé général ci-dessus (nitrile + $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$).

3° Enfin j'ai préparé les mêmes cétones par la méthode de Friedel en faisant agir, selon la technique de Noller et Adams (14), l'anhydride de l'acide propionique respectivement sur le toluène et l'anisol en présence de Cl_3Al au sein de CS_2 et en ayant soin d'absorber le ClH formé au cours de la réaction.

Les cétones (*m*-méthylpropiophénone, *o*-méthoxypropiophénone, *p*-méthoxypropiophénone) qui avaient déjà été préparées par des méthodes différentes de celle que j'ai utilisée couramment (nitrile + $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$) ont été identifiées par leurs dérivés azotés (oxime, semicarbazone).

J'ai préparé les cétones suivantes :

1. *o*-Méthylpropiophénone Eb_{12} : 99° . Rendement 93 0/0.
2. *m*-Méthylpropiophénone Eb_{13} : 105° . Rendement 95 0/0.
3. *p*-Méthylpropiophénone Eb_{13} : 111° ; Eb_{22} : 125° . Rendement 91 0/0. Elle a été déjà obtenue par Blaise (11) par le procédé que j'ai utilisé (nitrile + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$) mais avec un rendement de 46 0/0 de la théorie.
4. *o*-Méthoxypropiophénone Eb_{16} : 133° ; Eb_{12} : 125° . Rendement 90 0/0.
5. *p*-Méthoxypropiophénone Eb_{12} : 137° . P. F. 35° . Rendement 95 0/0.
6. *m*-Méthoxypropiophénone. — Cette cétone n'est pas signalée dans la littérature chimique. Je l'ai préparée avec un rendement de 91 à 94 0/0 de la théorie en traitant le *m*-méthoxybenzonitrile par le bromure d'éthylmagnésium. C'est un liquide mobile incolore, qui distille à 129° sous 14 mm.

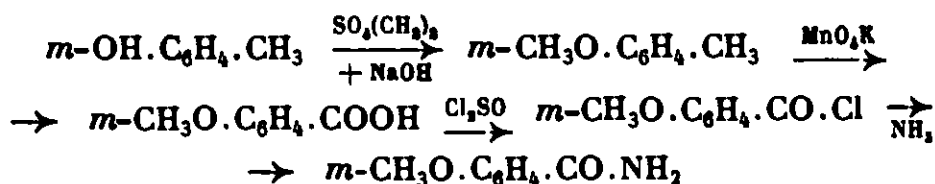
Analyse. Trouvé C 72,86 H 7,37 Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ C 73,17 H 7,31

m-Méthoxybenzonitrile ($m\text{-CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}$). Ce nitrile, qui m'a servi pour la préparation de la cétone précédente, se présente sous forme d'aiguilles soyeuses incolores fondant à 60° et distillant à 113° sous 14 mm. Il est soluble dans le chloroforme, l'éther, le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole,

Analyse (Dumas). Trouvé N 10,66 Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}$ N 10,52

Ce nitrile a été préparé : 1° par déshydratation de la *m*-méthoxybenzaldoxime en solution chloroformique au moyen de chlorure de thionyle et 2° par déshydratation de la *m*-méthoxybenzamide au moyen du même déshydratant (Cl_2SO) ainsi que de P_2O_5 .

m-Méthoxybenzamide ($m\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$). — Cette amide, qui n'a pas été signalée, a été préparée à partir du *m*-crésol par une série de réactions qui peuvent être représentées par le schéma :



La méthylation du *m*-crésol a été effectuée à l'aide de sulfate de méthyle en présence d'une solution concentrée de soude avec un rendement presque théorique.

Puis cet éther méthylique du crésol a été oxydé en acide *m*-méthoxybenzoïque au moyen d'une solution aqueuse de MnO_4K , selon Ullmann et Urbachian (15). La variation (de 10-90 0/0) du rendement de cette méthode dépend principalement de la quantité de l'éther soumise à l'oxydation. En effet, si l'on tient compte de l'éther méthylique récupéré, on obtient un rendement d'environ 90 0/0 en opérant sur une petite quantité (5 à 10 g.). L'acide *m*-méthoxybenzoïque fond à 110° et distille à 180° sous 12 mm. Cet acide a été ensuite transformé en chlorure d'acide avec un rendement presque théorique en utilisant un léger excès de chlorure de thionyle.

L'amide de l'acide *m*-méthoxybenzoïque a été obtenue par action du chlorure d'acide (1 mol.) sur une solution ammoniacale refroidie à 0° (10 mol. NH_3). L'amide, recristallisée dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 168° .

Analyse (Dumas). Trouvé N 9,34 Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ N 9,27

C. — Préparation des phénylhydrazones.

La préparation des phénylhydrazones a été effectuée, en mélangeant, à la température ordinaire, des quantités équimoléculaires de phénylhydrazine et d'aldéhyde en milieu alcoolique : la réaction est exothermique et instantanée. J'ai purifié les phénylhydrazones par cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Les phénylhydrazones sont, en général, des corps facilement altérables, surtout quand elles contiennent des impuretés.

Toutes les phénylhydrazones préparées, sauf les phénylhydrazones de l'ortho- et méta-méthoxybenzaldéhyde, avaient déjà été signalées.

J'ai préparé les phénylhydrazones suivantes :

1. — *Phénylhydrazone de l'o-méthylbenzaldéhyde* P.F. 111°
2. — *Phénylhydrazone du m-méthylbenzaldéhyde* P.F. 93°
3. — *Phénylhydrazone du p-méthylbenzaldéhyde* P.F. 121°
4. — *Phénylhydrazone de l'o-méthoxybenzaldéhyde*
 $(o\text{-CH}_3.\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}=\text{N.NH.C}_6\text{H}_5)$ P.F. 94°

Analyse (Dumas). Trouvé N 12,43 Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ N 12,39

5. — *Phénylhydrazone du m-méthoxybenzaldéhyde*
 $m\text{-CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}=\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$ P.F. 76°

Analyse (Dumas). Trouvé N 12,48 Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ N 12,39

6. — *Phénylhydrazone du p-méthoxybenzaldéhyde*.... P.F. 122°

Toutes les phénylhydrazones ci-dessus cristallisent en aiguilles incolores.

D. — *Préparation des semicarbazones.*

J'ai préparé les semicarbazones des aldéhydes et des cétones en condensant ces corps avec un excès de chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium en milieu hydroalcoolique. J'ai purifié les semicarbazones par cristallisations dans un mélange hydroalcoolique.

Toutes les semicarbazones préparées avaient déjà été décrites dans la littérature, sauf les semicarbazones des *o*- et *m*-méthoxybenzaldéhyde et des méthoxypropiophénones (*o*, *m* et *p*).

J'ai préparé les semicarbazones suivantes :

1. — *Semicarbazone de l'o-méthylbenzaldéhyde*. Aiguilles soyeuses, incolores, fondant à 217° (Bl. Maq.).

2. — *Semicarbazone du m-méthylbenzaldéhyde*. Aiguilles incolores fondant à 233° avec décomposition.

3. — *Semicarbazone du p-méthylbenzaldéhyde*. Aiguilles incolores fondant à 231° avec décomposition.

4. — *Semicarbazone de l'o-méthoxybenzaldéhyde*.

(*o*-CH₃.O.C₆H₄.CH=N.NH.CO.NH₂). Aiguilles incolores fondant à 219°.

Analyse (Dumas). Trouvé N 22,09 Calculé pour C₉H₁₁O₂N₃ N 21,76

5. — *Semicarbazone du m-méthoxybenzaldéhyde*.

(*m*-CH₃.O.C₆H₄.CH=N.NH.CO.NH₂). Aiguilles incolores fondant à 207°.

Analyse (Dumas). Trouvé N 21,36 Calculé pour C₉H₁₁O₂N₃ N 21,76

6. — *Semicarbazone du p-méthoxybenzaldéhyde*. Aiguilles incolores fondant à 210°.

7. — *Semicarbazone de l'o-méthylpropiophénone*. Feuilletts brillants, incolores fondant à 175°.

8. — *Semicarbazone de la m-méthylpropiophénone*. Feuilletts incolores fondant à 177°.

9. — *Semicarbazone de la p-méthylpropiophénone*. Feuilletts incolores fondant à 187°.

10. — *Semicarbazone de l'o-méthoxypropiophénone*.

[*o*-CH₃.O.C₆H₄.C(C₂H₅)=N.NH.CONH₂]. Poudre microcristalline, incolore, fondant à 156°.

Analyse (Dumas). Trouvé N 18,90 Calculé pour C₁₁H₁₃O₂N₃ N 19,00

11. — *Semicarbazone de la m-méthoxypropiophénone*.

(*m*-CH₃.O.C₆H₄.C(C₂H₅)=N.NH.CONH₂). Poudre microcristalline, incolore fondant à 154°.

Analyse (Dumas). Trouvé N 19,34 Calculé pour C₁₁H₁₃O₂N₃ N 19,00

12. — *Semicarbazone de la p-méthoxypropionophénone.*

($p\text{-CH}_3\text{.O.C}_6\text{H}_4\text{.C(C}_2\text{H}_5\text{)=N.NH.CONH}_2$). Poudre microcristalline, incolore fondant à 173°.

Analyse (Dumas). Trouvé N 19,28 Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$ N 19,00

Il est à remarquer que le point de fusion des semicarbazones des cétones est plus bas que celui des semicarbazones des aldéhydes correspondants.

E. — *Préparation des acylphénylhydrazones.*

1° *Benzoylphénylhydrazone du benzaldéhyde* (16). P. F. 123°; Eb. : < 1 mm. 240-241°. Ce produit a été préparé, avec un rendement presque quantitatif, par action de $\text{ClCO.C}_6\text{H}_5$ sur la phénylhydrazone du benzaldéhyde en milieu pyridinique à froid. La purification a été réalisée par distillation et cristallisations dans l'alcool (aiguilles soyeuses, incolores).

2° *Acétylphénylhydrazone du benzaldéhyde* (17). P. F. 122°; Eb. : < 1 mm. 175-176°. Cette substance a été obtenue avec un rendement presque quantitatif en chauffant une partie de phénylhydrazone du benzaldéhyde avec quatre parties d'anhydride acétique à 205-210° pendant 2 heures. Le produit a été purifié par distillation et cristallisations dans l'alcool dilué (aiguilles incolores).

3° *Carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde.*

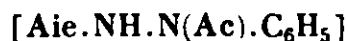
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N.N(CONH}_2\text{).C}_6\text{H}_5]$. P. F. 154°. Ce corps a été obtenu, avec un rendement presque théorique, en mélangeant une solution aqueuse d'ammoniac avec la chloroformylphénylhydrazone du benzaldéhyde (18). Le produit a été purifié par des cristallisations dans l'alcool (aiguilles incolores).

La chloroformylphénylhydrazone du benzaldéhyde (18)

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N.N(CO.Cl).C}_6\text{H}_5]$ a été préparée avec un rendement presque quantitatif, par chauffage au bain-marie d'un excès de phosgène avec la phénylhydrazone du benzaldéhyde en milieu benzénique; la chloroformylphénylhydrazone du benzaldéhyde se décompose par distillation même sous pression réduite (< 1 mm.), avec formation, à côté d'autres produits, d'isocyanate de phényle.

4° *Phénylcarbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde* (18)

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N.N(CO.NH.C}_6\text{H}_5\text{).C}_6\text{H}_5]$ P. F. 174°. Obtenue par action de la chloroformylphénylhydrazone du benzaldéhyde sur l'aniline en milieu alcoolique avec un rendement presque théorique, elle a été purifiée par des cristallisations dans l'alcool (aiguilles incolores).

F. — *Préparation des β -alcoyl- α -acyl-phénylhydrazines.*1° *β -Benzhydryl- α -benzoyl-phénylhydrazine.*

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.NH.N(CO.C}_6\text{H}_5\text{).C}_6\text{H}_5]$. P. F. 145°. Préparée par action

de $C_6H_5.MgBr$ sur la benzoylphénylhydrazone du benzaldéhyde en milieu étheré et recristallisée dans un mélange hydroalcoolique, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores.

Analyse (Dumas). Trouvé N 7,57 Calculé pour $C_{22}H_{21}ON_2$ N 7,40

2° β -(α' -phényléthyl)- α -phénylcarbamyl-phénylhydrazine.
 $[C_6H_5.(CH_3)CH.NH.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5]$. P. F. 144°.

Analyse (Dumas). Trouvé N 12,87 Calculé pour $C_{21}H_{21}ON_2$ N 12,7

3° β -(α' -phénylpropyl)- α -phénylcarbamyl-phénylhydrazine.
 $[C_6H_5.(C_2H_5)CH.NH.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5]$. P. F. 102°.

Analyse (Dumas). Trouvé N 12,30 Calculé pour $C_{22}H_{23}ON_2$ N 12,17

4° β -Benzhydryl- α -phénylcarbamyl-phénylhydrazine.
 $[(C_6H_5)_2CH.NH.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5]$. P. F. 214°.

Analyse (Dumas). Trouvé N 10,72 Calculé pour $C_{22}H_{21}ON_2$ N 10,68

Ces trois dernières substances ont été préparées principalement par action de $CH_3.MgI$, $C_2H_5.MgBr$ et $C_6H_5.MgBr$ sur la phénylcarbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde en milieu étheré. Ces corps, purifiés par des cristallisations dans l'alcool dilué, se présentent sous forme d'aiguilles incolores.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M^{me} RAMART-LUCAS et M^{me} GRUMEZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 753.
 — M^{me} RAMART-LUCAS et M^{me} BRIZEAU, *Ibid.*, 1934, 1, 119. — M^{me} RAMART-LUCAS, HOCH et MARTYNOFF, *Ibid.*, 1937, 4, 481. — M^{me} RAMART-LUCAS et HOCH, *Ibid.*, 1938, 5, 987.
- (2) M^{me} RAMART LUCAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 744.
- (3) M^{me} D. BICQUARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 909.
- (4) M^{me} RAMART-LUCAS, HOCH et MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 481.
- (5) M^{me} D. BICQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1599.
- (6) SOMMELET, *C. R. Ac. Sc.*, 1913, 157, 853.
- (7) RAYMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1877, 27, 498.
- (8) LAW et PERKIN, *J. Chem. Soc., London*, 1907, 91, 263.
- (9) STEPHEN, *J. Chem. Soc. London*, 1925, 127, 1875.
- (10) BAEYER et VILLINGER, *Ber.*, 1902, 35, 3023.
- (11) BLAISE, *C. R. Ac. Sc.*, 1901, 133, 1217.
- (12) CLARKE et REAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 1001.
- (13) NICODEMUS, *Chem. Z.*, 1929, 2, 3186.
- (14) NOLLER et ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 1892.
- (15) ULLMANN et URRACHIAN, *Ber.*, 1902, 35, 2814.
- (16) WALTER, *J. prakt. Chem.*, 1896, 53, 463.
- (17) MICHAELIS et SCHEIDT, *Lieb. Ann.*, 1889, 252, 304.
- (18) BUSCH et WALTER, *Ber.*, 1903, 36, 1358-1360.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

N° 45. — Sur la décomposition des phosphures alcalins sous l'action de la chaleur; par Claude LEGOUX.

(3.9.1939.)

On a étudié la décomposition sous l'action de la chaleur des phosphures alcalins. Il ne se forme pas, comme il avait été admis jusqu'ici, de phosphures du type PM_3 , mais on observe une décomposition selon des mécanismes très différents, suivant qu'il s'agit de phosphure de potassium, de sodium ou de lithium. Un certain nombre de composés définis ont pu être isolés.

Joannis (1) mentionne brièvement à la fin d'une publication sur le phosphure de potassium PH_2K et le phosphure de sodium PH_2Na que ces corps se décomposent à chaud « *par une réaction analogue à celle qui transforme l'amidure en azoture* » :



Le composé jaune restant serait un phosphure auquel il attribue sans analyse la formule PK_3 ou PNa_3 .

Nous avons préparé les phosphures PH_2K , PH_2Na et $PH_2Li \cdot 4NH_3$ (2) et avons étudié leur décomposition sous l'action de la chaleur. Nous avons trouvé des résultats très différents de ceux prévus par Joannis. Il semble que ce dernier se soit borné à raisonner par analogie en s'appuyant sur une réaction de transformation des amidures en azotures, admise alors mais reconnue fautive depuis (3).

A. — Phosphure de potassium.

Le phosphure de potassium PH_2K est une poudre cristalline blanche ayant une tension inappréciable à température ordinaire et rapidement altérable à l'air.

L'action de la chaleur nous a donné les résultats rassemblés dans le tableau suivant :

Température	Aspect	Observation
0°.....	Blanc, cristallin	Tension nulle
70°.....	Blanc, cristallin	Dégagement de traces d' NH_3 et de PH_3
100°.....		
175°.....	Fusion, noircissement	Dégagement d' H_2 pur
320°.....	Noir	Début de distillation de potassium

A aucun moment, nous n'avons observé de jaunissement du produit ni de dégagement d'hydrogène phosphoré, sauf à l'état de traces retenues par adsorption au cours de la préparation. La

(1) JOANNIS, C. R., 1894, 119, 558; Ann. Chim. Phys. (8), 1906, 7, 105.

(2) LEGOUX, C. R., 1938, 207, 634

(3) TITHERLEY, J. Chem. Soc., 1894, 65, 511.

quantité d'hydrogène recueillie à partir de 175° correspond à une molécule par molécule PH_2K :

	Volume d'hydrogène en cm^3	
	dégagé	calculé
Expér. I.....	68	70
— II.....	166	165,5
— III.....	44	43,5

Il reste dans l'appareil une masse noire qui perd du potassium par distillation, d'abord assez rapidement, puis de plus en plus lentement. Après 60 heures à 430°, la distillation est encore notable. L'aspect du produit est inchangé. Après 80 heures, le produit s'éclaircit et prend sur les parties minces une couleur gris jaunâtre. Après 140 heures, la distillation est pratiquement arrêtée. A ce moment, il reste dans l'appareil une masse rouge brique à chaud, jaune sale à froid, spontanément inflammable à l'air. Un examen sous fort grossissement révèle une structure hétérogène. On a une masse jaune renfermant de minuscules globules de potassium libre apparaissant comme des globules de mercure.

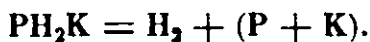
Des essais à température plus élevée, en appareils de quartz, n'ont pas permis, non plus, une séparation totale du métal libre. En effet à partir de 450°, et surtout vers 500°, le composé jaune distille lui aussi. On a alors à la sortie du four les produits de distillation. Tout d'abord, un anneau d'un beau jaune pur ne contenant absolument plus de métal libre, puis plus loin un anneau métallique de potassium, et entre les deux une série d'anneaux noirs ou gris, de composition intermédiaire. La quantité de matière jaune distillée a toujours été trop faible pour permettre une séparation à l'abri de l'air et une analyse.

Nous avons donc dû nous contenter de déterminer le rapport atomique $\frac{\text{Phosphore}}{\text{Potassium}}$ dans la masse résultant de 140 heures de chauffe à 430°. Le dénominateur sera évidemment un peu trop élevé puisque la séparation du potassium libre n'aura pas été totale.

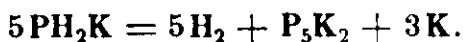
Dans ces conditions, nous avons trouvé les rapports 50/24 et 50/23.

Il s'agit vraisemblablement du phosphure de potassium P_3K_2 que Hackspill et Bossuet ont déjà préparé par action directe d'un excès de potassium sur du phosphore (4). Ce phosphure se présente également sous l'aspect d'un solide rouge à chaud, et jaune à froid.

En résumé, à 175° on a une décomposition totale du phosphure :



On se retrouve alors exactement dans les conditions de préparation données par Hackspill et Bossuet. L'ensemble de la réaction sera représenté par l'équation.



(4) HACKSPILL et BOSSUET, *C. R.*, 1912, 154, 209.

B. — *Phosphidure de sodium.*

Le phosphidure de sodium se présente sous l'aspect d'un solide blanc microcristallin, très altérable à l'air, très déliquescent.

L'action de la chaleur sur le produit pur préparé dans l'appareil même servant à étudier sa décomposition nous a permis de faire les observations suivantes :

Température	Aspect	Observation
0°	Blanc, microcristallin	Tension nulle
70°	Jaunissement	Début de dégagement de PH_3
100°	Début de noircissement	Apparition d'hydrogène dans les gaz dégagés
380°	Noir	Début de distillation de sodium

Nous observons ici un dégagement d'hydrogène phosphoré important, correspondant à une décomposition du produit. Si l'on se maintient à une température inférieure à 100°, on recueille de l'hydrogène phosphoré pur. Il reste alors dans l'appareil une poudre amorphe jaune, d'aspect très homogène et n'ayant pas de tension de dissociation appréciable à température inférieure à 100°. Ce composé s'altère très rapidement à l'air; il peut même parfois s'enflammer spontanément. L'action de l'eau est très brutale; par action ménagée dans le vide, on recueille un mélange d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré, il y a simultanément un dépôt de phosphore.

Si l'on dépasse ensuite 100°, on recueille de l'hydrogène phosphoré souillé d'hydrogène puis très rapidement de l'hydrogène pur.

Pour une molécule de phosphidure, la quantité totale d'hydrogène phosphoré recueillie a été :

Expér. 1.....	0,455	molécule	PH_3
— 2.....	0,465	—	—
— 3.....	0,478	—	—
— 4.....	0,465	—	—

La quantité d'hydrogène recueillie ensuite au-dessus de 100° a toujours été de l'ordre de 0,30 molécule.

On se trouve donc d'une part devant un dégagement d'hydrogène phosphoré régulièrement inférieur à 1/2 molécule, et d'autre part, devant un dégagement d'hydrogène régulièrement supérieur à 1/4 de molécule.

On pourra admettre que le produit pulvérulent jaune stable au-dessous de 100° serait un phosphure dimétallique monohydrogéné, de formule PNa_2H , et correspondant à un imidure. On aurait, à partir de 70°, le dégagement d'une demi-molécule d'hydrogène phosphoré selon l'équation :



Cette réaction ne serait pas intégrale et la fraction de phosphidure restée intacte se décomposerait à partir de 100°, suivant un

mécanisme différent, en dégageant directement de l'hydrogène qui se joindrait au $1/4$ de molécule (*) exigé par l'équation :

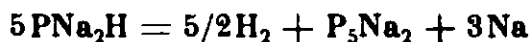


Cette hypothèse se trouve confirmée par l'expérience suivante : Si l'on chauffe le phosphidure en passant directement à une température comprise entre 100 et 150° , la proportion d'hydrogène phosphoré recueillie diminue considérablement et la proportion d'hydrogène augmente dans le rapport voulu des volumes.

Finalement, on aboutit toujours, à partir de 380° , à un début de distillation du sodium.

On se trouve alors dans les conditions de préparation du phosphure de Hackspill et Bossuet P_5Na_2 .

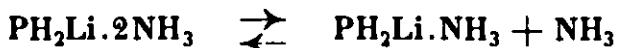
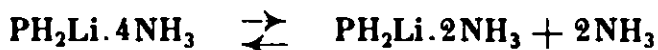
Après une distillation très pénible, durant plus de 150 heures à 450° , on aboutit à un composé jaune sale ayant un rapport atomique $\frac{\text{Phosphore}}{\text{Sodium}}$ un peu inférieur à $5/2$. L'ensemble de la réaction sera :



C. — Phosphidure de lithium.

Nous avons préparé un phosphidure de lithium ammoniacal correspondant à la formule $\text{PH}_2\text{Li} \cdot 4\text{NH}_3$.

Ce composé microcristallin blanc cubique, se décompose à 0° sous l'action du vide en donnant lieu aux équilibres :



Il a été impossible de dégager la dernière molécule d'ammoniac sans amorcer la décomposition du produit qui jaunit et perd alors une demi-molécule d'hydrogène phosphoré.

Le composé $\text{PH}_2\text{Li} \cdot 4\text{NH}_3$ fond à 50° donnant un liquide huileux qui se décompose immédiatement en bouillonnant.

On recueille 4 molécules d'ammoniac et une demi-molécule d'hydrogène phosphoré.

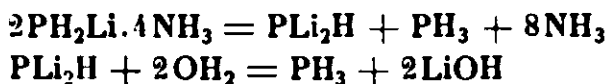
Par action ménagée de l'eau en milieu refroidi sur le produit résultant, on recueille une demi-molécule d'hydrogène phosphoré pur non spontanément inflammable.

Résultats analytiques.

Expér.	PH_3 dégagé par chauffage de $\text{PH}_2\text{Li} \cdot 4\text{NH}_3$	PH_3 dégagé par action ménagée de l'eau sur le phosphure jaune
1.....	0,51	0,49
2.....	0,52	0,47
3.....	0,50	0,49
4.....	0,48	
5.....	0,52	
6.....	0,52	

(*) $1/4$ de molécule par rapport à la molécule primitive PH_2Na , ou $1/2$ molécule par rapport à la molécule PNa_2H .

Ces résultats peuvent être interprétés par les équations :



Ce phosphure dimétallique monohydrogéné correspond à l'imidure de lithium NLi_2H qui est lui-même obtenu selon l'équation :



Ce composé PLi_2H peut fixer 5 molécules d'ammoniac en donnant un produit cristallin blanc légèrement soluble dans un excès d'ammoniac liquide.

Cet ammoniacate se décompose dans le vide. Une courbe de dissociation révèle l'existence de trois composés :



Sous l'action de la chaleur à partir de 250° , le phosphure monohydrogéné PLi_2H perd la totalité de son hydrogène. Il reste une masse brune qui a toujours attaqué plus ou moins fortement le récipient en pyrex.

Conclusions. — Nous n'avons pas pu mettre en évidence de composés du type PM_3 dans les produits de décomposition des phosphidures alcalins sous l'action de la chaleur.

Le phosphidure de potassium se décompose directement à 175° en donnant naissance au phosphure P_3K_2 .

Le phosphidure de sodium se décompose de façon assez complexe en donnant tout d'abord un phosphure dimétallique monohydrogéné du type imidure, puis finalement un phosphure P_3Na_2 .

Le phosphidure de lithium n'est pas un phosphidure vrai, mais un phosphidure ammoniacal. Il est impossible d'extraire la dernière molécule d'ammoniac sans amorcer la décomposition du produit. Il est vraisemblable que cette dernière molécule joue un rôle dans la structure du composé. Par là, le phosphidure de lithium se rapproche du composé correspondant du calcium qui, lui aussi, n'a pu être isolé que sous la forme de phosphidure ammoniacal (5).

N° 46. — Sur les produits de réaction de l'hydrogène arsénié sur le lithium ammonium ; par Claude LEGOUX.

(18.9.1939.)

On a préparé, par action de l'hydrogène arsénié AsH_3 sur le Lithium en solution dans l'ammoniaque liquide NH_3 , deux arséniures ammoniacaux dihydrogénés répondant aux formules $\text{AsH}_2\text{Li} \cdot 4\text{NH}_3$ et AsH_2 et $\text{AsH}_2\text{Li} \cdot 2\text{NH}_3$, et un arséniure monohydrogéné AsHLi .

(5) LEGOUX, C. R., 1939, 209, 47.

Les premiers sont à rapprocher de l'amidure et du phosphidure de Lithium : NH_2Li et $\text{PH}_2\text{Li} \cdot 4\text{NH}_3$.

Le deuxième correspond à l'amidure NHLi , et au phosphure monohydrogéné PHLi .

On sait que l'hydrogène arsénié gazeux AsH_3 réagit sur les solutions de métaux alcalins ou alcalino-terreux dans l'ammoniac liquide.

Les solutions de calcium sont décolorées rapidement et abandonnent un composé qui serait une combinaison d'arséniure de calcium et d'ammoniac (1).

Dans les mêmes conditions les solutions de sodium ou de potassium donnent des arséniures dihydrogénés bien définis auxquels Johnson et Péchukas (2) ont attribué les formules AsH_2Na et AsH_2K .

Nous avons étendu l'étude de cette réaction au lithium en utilisant une technique que nous avons exposée dans une publication sur un phosphidure de lithium ammoniacal $\text{PH}_2\text{Li} \cdot 4\text{NH}_3$ (3). Une quantité connue et en excès d'hydrogène arsénié AsH_3 barbote dans une quantité connue de lithium en solution dans l'ammoniac liquide à -70° . La solution est rapidement décolorée. On laisse la température remonter lentement à 0° . On tire les gaz à la trompe jusqu'à établissement d'une tension fixe. Tous les gaz recueillis sont analysés. Il reste à ce moment dans l'appareil une poudre cristalline blanche légèrement souillée de jaune. On observe alors que pour un atome de lithium on a recueilli une demi-molécule d'hydrogène et qu'il est entré en réaction une molécule d'hydrogène arsénié AsH_3 .

Résultats analytiques.

	Molécules	
	H_2 dégagées	AsH_3 fixées
Théorie.....	0,50	1
Exper. I.....	0,515	0,96
— II.....	0,51	0,975

Nous avons toujours observé de légers anneaux noirs d'arsenic au point de chute du mercure de la trompe et dans les condenseurs plongés dans l'air liquide servant à fractionner les gaz. Ces dépôts correspondent vraisemblablement à une décomposition partielle de l'hydrogène arsénié.

On recueille ensuite à 0° , sous une tension fixe de 25 mm., un volume de gaz ammoniac pur correspondant à 2 molécules. On reçoit enfin simultanément 2 molécules d'ammoniac et une demi-molécule d'hydrogène arsénié sans observer d'équilibre. Il reste dans l'appareil une poudre amorphe jaunâtre n'ayant pas de ten-

(1) LEBEAU, Sur la préparation et les propriétés des arséniures alcalino-terreux, Jouve et Boyer, Paris, 13, 1899.

(2) JOHNSON et PECHUKAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2068.

(3) LEGOUX, *C. R.*, 1938, 207, 634.

sion de dissociation appréciable, et qui chauffée dans le vide se décompose à partir de 70° en noircissant et en perdant 1/4 de molécule d'hydrogène.

	Molécules AsH ₃ dégagées sous vide à 0°	Molécules H ₂ dégagées à partir de 70°
Théorie.....	0,50	0,25
Exper. I.....	0,49	0,256
— II.....	0,48	0,259

Ces résultats peuvent être interprétés par les équations suivantes :



L'arséniure de lithium ammoniacal dihydrogéné se décompose ensuite dans le vide à 0° suivant un mécanisme en deux temps ; on a tout d'abord l'équilibre :

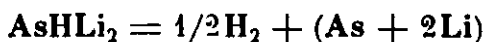


puis une décomposition selon l'équation :



Les 2 premières molécules d'ammoniac n'ont donc qu'une liaison assez lâche avec le restant de la molécule. Au contraire l'impossibilité d'extraire séparément l'hydrogène arsénié et les dernières molécules d'ammoniac indique que celles-ci doivent être engagées dans la structure même de la molécule.

L'arséniure monohydrogéné restant se décompose enfin en perdant la totalité de son hydrogène :



Il reste une masse noire ne contenant pas de métal libre. Le lithium doit être engagé sous forme d'arséniure. La température a pu être élevée jusqu'à 450° en récipient de Pyrex sans donner lieu à aucune observation.

N° 47. — Vitesses de réactions et structure des aldéhydes aromatiques o-hydroxylés ou méthoxylés (1) ; par MM. G. VAVON et P. MONTHEARD.

(14.9.1939.)

L'aldéhyde salicylique se condense beaucoup plus vite avec l'hydroxylamine que ne le fait son isomère para ; il en est de même pour l'o-vanilline comparée à la vanilline (Vavon et Anziani) (2).

Le présent mémoire étend ces résultats à la formation d'oximes,

(1) Quelques-uns des résultats du présent mémoire ont déjà été publiés : VAVON et MONTHEARD, *C. R.*, 1938, 207, 926.

(2) VAVON et ANZIANI, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 20-26.

phénylhydrazones, semicarbazones, bases de Schiff de 17 aldéhydes benzéniques ou naphthaléniques.

Dans tous les cas étudiés la vitesse est beaucoup plus grande pour les aldéhydes o-hydroxylés ou méthoxylés que pour leurs isomères (valeurs extrêmes des rapports de vitesses; pour les couples d'aldéhydes hydroxylés: 11 à 2000, méthoxylés: 6 à 150).

Les acétophénones hydroxylées ne donnent rien de tel.

D'autre part, cette influence ortho ne se retrouve plus, ou du moins plus au même degré pour d'autres types de réaction: hydrogénation catalytique, oxydation chromique, réaction de Cannizzaro.

On peut rapprocher l'anomalie cinétique des aldéhydes o-hydroxylés d'autres anomalies physico-chimiques qu'elles présentent quant à la solubilité dans l'eau, dans le benzène, à la tension de vapeur, au parachor, au spectre infra-rouge et qui ont conduit à admettre une chélation entre H de OH et O de CHO.

Si l'on interprète les présents résultats par cette structure particulière, il faut admettre, au contraire, que la chélation se fait entre H aldéhydique et O phénolique. l'anomalie cinétique étant liée à la présence de H aldéhydique (o-méthoxyaldéhydes) et non de H phénolique (o-hydroxyacétophénones).

Dans un précédent mémoire, l'un de nous a étudié, en collaboration avec M. Anziani (2), la condensation de l'hydroxylamine avec les aldéhydes et les cétones, au point de vue empêchement stérique, et montré que *la vitesse diminue beaucoup quand augmente l'encombrement au voisinage de la fonction*.

Toutefois il apparut une *exception* avec l'aldéhyde salicylique et l'orthovanilline: ces deux aldéhydes bien qu'ayant un groupe OH en ortho de la fonction, présentent une vitesse beaucoup plus grande que leurs isomères, la p-hydroxybenzaldehyde et la vanilline dont la fonction n'est pas encombrée.

Ce fait nous parut d'autant plus intéressant qu'on avait déjà signalé diverses anomalies d'ordre physico-chimique pour certains dérivés o-hydroxylés comme les nitrophénols (3), les acides hydroxybenzoïques (4), et les hydroxybenzaldehydes eux-mêmes (5).

Ces anomalies ont été étudiées en particulier et interprétées par Sidgwick et ses collaborateurs.

Pour ces substances, le dérivé ortho présente par rapport à ses isomères méta et para, une solubilité plus faible dans l'eau, plus grande dans le benzène, une tension de vapeur plus forte, par suite un point d'ébullition plus bas. Son parachor est également plus petit (6).

Voici à titre d'exemple ce que donnent les aldéhydes hydroxybenzoïques:

Température critique de dissolution dans l'eau: ortho 200, méta 66,2, para 64,4.

(3) SIDGWICK, SPURR et DAVIES, *J. Chem. Soc.*, 1915, p. 1202,

(4) SIDGWICK et EWBANK, *J. Chem. Soc.*, 1921, p. 977.

(5) SIDGWICK et ALLOT, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 2819. — SIDGWICK et CALLOW, *J. Chem. Soc.*, 1924, p. 527.

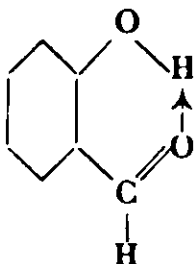
(6) SIDGWICK et BAYLISS, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 2027.

Solubilité dans le benzène: ortho en toute proportion dès la température ordinaire, méta 6 0/0, et para 3 0/0 à 60°.

Points d'ébullition: ortho 196°, méta 240°.

Parachor: ortho 268, méta 274, para 278 (calculé sur la formule classique: 275).

Sidgwick admet pour ces dérivés o-hydroxylés une chélation entre H de OH et O du groupe voisin ($\text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHO}$).



Cette structure explique en particulier le caractère moins polaire du dérivé ortho (plus grande solubilité dans le benzène) et aussi que ses molécules soient moins associées entre elles (plus grande volatilité) ou moins associées avec l'eau (plus faible solubilité dans l'eau).

Par ailleurs le spectre infra-rouge de l'aldéhyde salicylique confirme cette structure (absence de la bande d'absorption de OH (7). Il en est de même du spectre Raman (8).

Les résultats anormaux de vitesse de réaction des aldéhydes o-hydroxylés s'intégrant ainsi dans un ensemble d'anomalies physico-chimiques diverses, il nous a paru intéressant de développer nos recherches en variant à la fois les réactions et les substances mises en œuvre.

Réactions. — Nous avons étudié la formation d'oximes, de phénylhydrazones, de semicarbazones, de bases de Schiff, l'hydrogénation catalytique, l'oxydation chromique, la réaction de Cannizzaro.

Ce dérivé ortho se comporte de façon anormale pour les quatre premières réactions mais non pour les trois dernières.

Principe des mesures.

Oximes [Voir (2)]. — On emploie 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine pour une d'aldéhyde: les concentrations étant N/10 et N/20 dans l'alcool aqueux à 75 0/0. On suit la réaction en titrant l'acide chlorhydrique libéré par de la soude en présence de bleu de bromophénol.

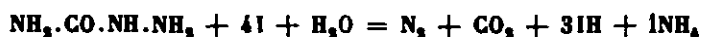
Phénylhydrazones. — Même technique que pour les oximes avec une concentration un peu plus faible imposée par des raisons de solubilité. Solvant: alcool aqueux à 75 0/0.

(7) HILBERT, WULF, HENDRIKS et LIDDEL, *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 105; 1936, **58**, 548. — ERRERA et MOLLET, *J. Phys.*, 1935, **7**, 281; *C. R.*, 1935, **200**, 814. — M^{me} FREYMAN M. et FREYMAN, *J. Phys.* 1936, **7**, 476 et 506; *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 945.

(8) KOHLRAUSCH et KAHOVEC, *Z. phys. Chem. B.* **38**, 119.

Semicarbazones. — Le titrage acidimétrique n'étant plus possible ici, on utilise la technique suivante mise au point par Anziani (9) : on met la prise d'essai dans le benzène, on agite avec de l'eau et décante. Le benzène contient l'aldéhyde et la semicarbazone, l'eau le chlorhydrate de semicarbazide qui n'a pas réagi. On oxyde celui-ci par l'iode en présence du tampon phosphate disodique, phosphate monopotassique, et titre l'excès d'iode à l'hyposulfite.

La semicarbazide est décomposée suivant l'équation :



Le solvant est l'alcool aqueux à 75 0/0, les concentrations N/40 pour l'aldéhyde, N/20 pour le chlorhydrate de semicarbazide.

Bases de Schiff. — Cette question sera développée dans le mémoire suivant où sont relatées les mesures faites dans des solvants variés.

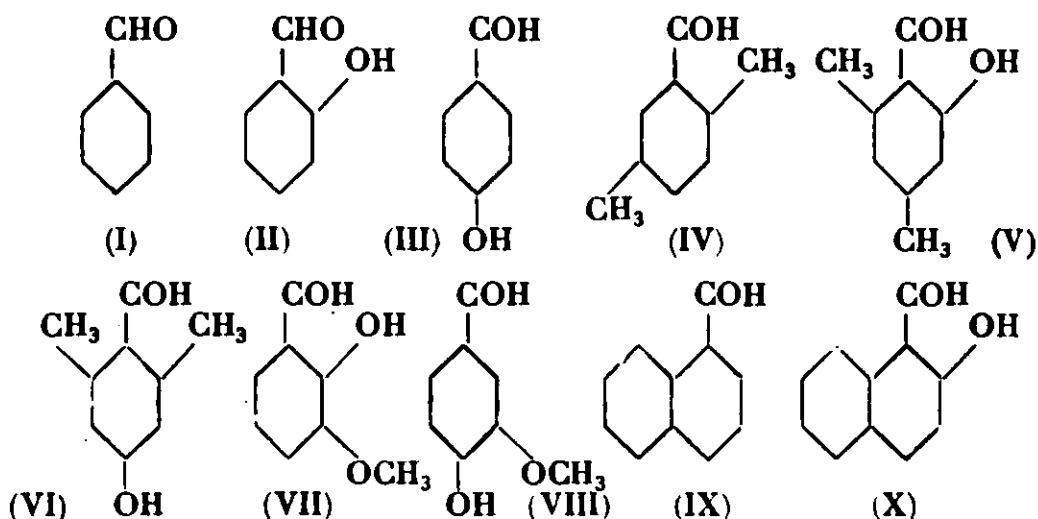
Disons seulement que la condensation faite avec la *l*-menthylamine et l'aldéhyde, molécule à molécule, dans l'alcool absolu ($c = \text{N}/20$) est suivie au polarimètre, la base de Schiff ayant un pouvoir rotatoire moléculaire bien supérieure à celui de l'amine : $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -73^\circ$ pour l'amine et de 340° à 407° pour la base de Schiff ($c = 0,05 \text{ N}$ dans l'alcool absolu).

Substances étudiées.

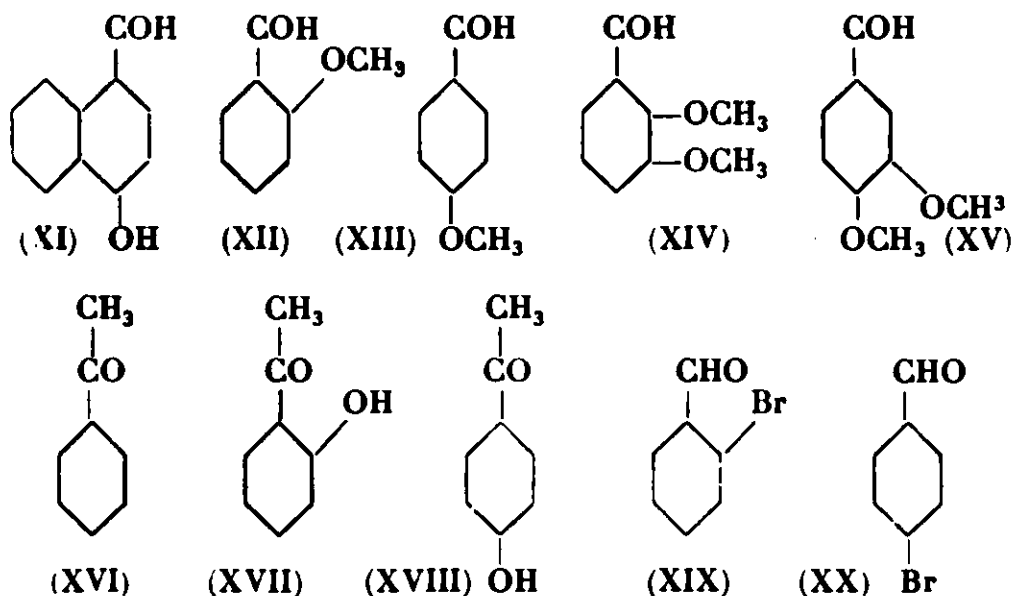
Ce sont des aldéhydes aromatiques avec ou sans fonction phénol dérivant du benzène ou du naphthalène : aldéhydes benzoïque I, salicylique et 4-hydroxybenzoïque II et III, diméthyl-2.5-benzoïque IV, diméthyl-2.4-hydroxy-6 et diméthyl-2.6-hydroxy-4-benzoïques V et VI, *o*-vanilline et vanilline VII et VIII, aldéhydes α -naphtoïque IX, hydroxy-2 et hydroxy-4- α -naphtoïques X et XI.

Nous avons pris également les corps obtenus en remplaçant par un méthyle soit l'hydrogène phénolique, soit l'hydrogène aldéhydique de quelques-uns des aldéhydes-phénols précédents : *o*- et *p*-méthoxybenzaldéhydes XII et XIII, diméthoxy-2.3 et 3.4-benzaldéhydes XIV et XV, acétophénone XVI, *o*- et *p*-hydroxyacétophénonnes XVII et XVIII.

Enfin nous avons aussi étudié les aldéhydes benzoïques *o*- et *p*-bromés XIX et XX.



(9) ANZIANI, Thèse de Doctorat, Nancy, 1936, p. 125.



Résultats. — Pour chaque réaction et chaque aldéhyde ou cétone nous avons tracé la courbe en fonction du temps. Afin d'alléger ce mémoire nous ne donnerons ici que les temps des demi-réactions et pour chaque couple d'isomères le rapport des vitesses.

Les mesures ont été faites pour les aldéhydes : à 0° avec l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, la semicarbazide, à 18° avec la menthylamine ; pour les cétones à 35° avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine.

TABLEAU • A •.

Les chiffres indiquent les temps en minutes nécessaires à la demi-réaction, R le rapport des temps correspondants aux 2 isomères d'un même couple.

Les nombres inférieurs à 1 ont été extrapolés et ne doivent être retenus qu'à titre d'indication.

Aldéhydes et Cétones	Oximes	Phénylhydrazones	Semicarbazones	Bases de Schiff
	R	R	R	R
I.....	0,7	9	—	32
II.....	0,7	0,7	0,7	0,1
III.....	9	200	15	83
IV.....	3	50	—	—
V.....	1	2	—	—
VI.....	130	85	—	—
VII.....	0,9	0,1	—	0,1
VIII.....	10	200	—	88
IX.....	5	195	—	—
X.....	1	0,7	—	—
XI.....	120	370	—	—
XII.....	0,1	1	0,9	12
XIII.....	15	50	14	70
XIV.....	—	12	—	—
XV.....	—	190	—	—
XVI.....	24	180	—	—
XVII.....	230	210	—	—
XVIII.....	110	320	—	—
XIX.....	0,2	5	—	—
XX.....	2	19	—	—

Comme la vitesse, dans la formation des oximes, *varie beaucoup en fonction du P_M*, il nous a para indispensable de vérifier que les conclusions précédentes étaient valables pour des P_H très différents. Des mesures ont été faites : pour les oximes sur le couple d'aldéhydes 2 et 4-hydroxynaphtoïques X et XI avec le chlorhydrate d'hydroxylamine (2 molécules de chlorhydrate pour 1 d'aldéhyde) et des quantités variables de soude ; pour les phénylhydrazones sur les couples d'aldéhydes benzoïques *o*- et *p*-hydroxylés II et III, *o*- et *p*-méthoxylés XII et XIII, en employant soit le chlorhydrate de phénylhydrazine seul, soit la phénylhydrazine libre (2 molécules pour 1 d'aldéhyde).

Dans les tableaux qui figurent ci-dessous, les nombres donnés sont les temps en minutes correspondant à 30 0/0 de la réaction pour les oximes, 50 0/0 pour les phénylhydrazones.

TABLEAU B. — Oximes.

Molécules de soude.....	0	1,2	2	2,6	2,8	3	3,2	3,5
Temps { X.....	1	0,8	5	10	17	35	5	3
XI.....	30	6	60	—	570	900	135	—

TABLEAU C. — Phénylhydrazones.

	Chlorhydrate	Base libre
Temps { II.....	0,8	4
III.....	200	35
XII.....	1	1
XIII.....	30	30

Ajoutons que de tels résultats avaient déjà été obtenus sur les aldéhydes *o*- et *p*-hydroxybenzoïques, sur l'*o*-vanilline et la vanilline avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude en quantités variables (Vavon et Anziani, *loc. cit.*).

Discussion des résultats obtenus.

Aldéhydes hydroxylés. — Tous les résultats précédents sont concordants en ce qui concerne les *aldéhydes phénols* : le dérivé ortho agit toujours le plus vite quel que soit le milieu ; *il n'y a pas une seule exception* et le rapport est toujours grand : sur onze rapports qui figurent dans le tableau A, cinq sont supérieurs à 100, cinq compris entre 10 et 100, et le plus petit est de 6 : dans les tableaux B et C il n'y en a pas qui soit inférieur à 8. *L'aldéhyde hydroxylé agit d'ailleurs également plus vite que l'aldéhyde non hydroxylé dont il dérive.*

Il y a donc concordance complète pour les aldéhydes *o*-hydroxylés entre les anomalies physico-chimiques et l'anomalie de vitesse dans les quatre réactions envisagées.

Par contre l'hydrogénation catalytique et l'oxydation chromique ne donnent que des différences relativement faibles à l'avantage de l'isomère ortho, comme on le verra par la suite.

Il n'est pas inutile de souligner ici que les quatre premières

réactions sont du même type : elles se traduisent par une perte d'eau suivant l'équation



Elles ont un faible coefficient de température, c'est-à-dire une faible énergie d'activation et peuvent de ce fait être plus sensibles aux liaisons relativement faibles que met en jeu la chélation.

Aldéhydes méthoxylés et acétophénonés. — La chélation formulée comme ci-dessus, peut exister pour les hydroxyacétophénonés mais non pour les aldéhydes *o*-méthoxylés ; les premières seules devraient par suite présenter l'anomalie de vitesse. *C'est l'inverse que donne l'expérience* : ainsi, pour les *o*- et *p*-méthoxybenzal-déhydes, on a comme rapport de vitesse : oxime 150, phénylhydrazone 50, semicarbazone 15, base de Schiff 6, tandis que les *o*- et *p*-hydroxyacétophénonés ont des vitesses peu différentes, dans l'un ou l'autre sens, et, pour l'oximation des vitesses bien plus petites que l'acétophénone elle-même.

On peut interpréter ces résultats sans renoncer à la formule chélatée ; il faut alors admettre une *chélation entre H aldéhydique et O phénolique*, chélation qui peut exister dans les aldéhydes méthoxylés et non dans les acétophénonés hydroxylés.

Mais il reste à expliquer pourquoi les aldéhydes *o*-méthoxylés ne présentent pas d'anomalies physico-chimiques. Peut-être pourrait-on envisager un équilibre entre la forme non chélatée dominant de beaucoup et la formé chélatée ; ce serait celle-ci qui réagirait et serait aussitôt remplacée grâce au jeu de l'équilibre supposé rapide.

Nous estimons toutefois les données actuelles insuffisantes, pour discuter utilement de cette interprétation.

Aldéhydes bromobenzoliques. — Ici l'isomère ortho agit encore plus vite que le para, mais le rapport est plus faible que dans le cas des aldéhydes *o*-hydroxylés : oxime 10, phénylhydrazones 4. Rappelons que certains dérivés *o*-bromés (phénols, acides) (10) présentent des anomalies physico-chimiques analogues à celles des dérivés hydroxylés correspondants, mais moins prononcées.

Hydrogénation au platine.

Nous avons comparé les aldéhydes benzoïque, *o*- et *p*-hydroxybenzoïques.

Comme des traces d'impuretés suffisent à fausser grossièrement des comparaisons faites sur des hydrogénations séparées de chaque corps, nous nous sommes adressés à la méthode des mélanges employée à différentes reprises par l'un de nous : sur un mélange formé d'une molécule de l'un des aldéhydes hydroxylés et d'une molécule de benzaldéhyde, on fixe un peu moins d'une molécule d'hydrogène et l'on détermine la part qui revient à chaque aldéhyde.

Pour ceci on met la prise d'essai dans le chloroforme, que l'on agite avec de la soude aqueuse ; l'aldéhyde et l'alcool hydroxylés

(10) WULF, LIDDEL et HENDRICKL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2287.

passent seuls dans l'eau. Un dosage au chlorhydrate d'hydroxylamine permet de déterminer la quantité d'aldéhyde qui se trouve dans chaque phase.

Résultats : Sur 5,4 g. d'aldéhyde hydroxylé et 4,7 g. d'aldéhyde benzoïque, soit 1/22 cm³ de molécule, on fixe 800 cm³ (au lieu de 2000 pour transformer la totalité des aldéhydes en alcools).

Quantité hydrogénée :

{ ald. benzoïque	56,7 0/0
{ ald. o-hydroxybenzoïque.....	21,6 0/0
{ ald. benzoïque	64,4 0/0
{ ald. p-hydroxybenzoïque.....	13,5 0/0

Les constantes de vitesse, calculées pour une réaction du premier ordre par rapport aux aldéhydes, sont entre elles comme :

Aldéhyde benzoïque 7, salicylique 2, p-hydroxybenzoïque 1.

Oxydation chromique.

On emploie l'acide chromique en solution acétique (11). Pour suivre la réaction, on réduit l'acide chromique qui n'a pas réagi à l'état de sulfate de chrome (SO₄)₃Cr₂ par l'iodure de potassium et l'acide sulfurique pris en gros excès (deux fois la quantité théorique pour l'iodure de potassium, dix fois pour l'acide sulfurique). On titre à l'hyposulfite l'iode mis en liberté suivant l'équation :



Voici les temps en minutes, nécessaires à la demi réaction :
(Concentration CrO₃/60 et N/40 en aldéhyde. Température 35°).
Aldéhyde benzoïque 21, salicylique 11, p-hydroxybenzoïque 21.

Réaction de Cannizzaro.

Nous avons comparé l'aldéhyde benzoïque et les o- et p-méthoxybenzaldéhydes dans leur action sur la potasse alcoolique, qui se traduit par l'équation :



On peut suivre la réaction en titrant soit l'acide formé, soit l'aldéhyde disparu : la prise d'essai (alcool aqueux) est mise dans le chloroforme qu'on agite avec de l'eau ; l'aldéhyde passe dans le chloroforme et l'acide dans l'eau sous forme de sel de soude. On titre l'aldéhyde au chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acide en dosant l'excès de soude en présence de phtaléine.

Pour éviter la réaction de Zagoumeny (échange fonctionnel entre l'alcool et l'aldéhyde $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{RCHO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{RCH}_2\text{OH}$),

(11) VAVON et ZAREMBA, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, p. 1853.

nous avons employé l'alcool méthylique qui ne donne pas cette réaction (12).

Résultats. — Avec l'aldéhyde N/5 et la soude N/10 dans l'alcool méthylique aqueux à 50 0/0 et à la température 100°, on trouve pour les temps en heures nécessaires à la disparition de 30 0/0 d'aldéhyde :

Benzaldéhyde 11, o-méthoxybenzaldéhyde 55, p-méthoxybenzaldéhyde 65.

En résumé, dans les trois réactions précédentes le dérivé ortho agit plus vite que le para, mais les rapports de vitesse sont faibles, comparés à ceux que l'on a vu plus haut.

Hydroxybenzaldéhydes : hydrogénation 2, oxydation 1,9.

Méthoxybenzaldéhydes : Cannizzaro 1,2.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation des aldéhydes et des cétones. — Tous les produits qui ont été utilisés ici étaient déjà connus. Les aldéhydes liquides plus ou moins facilement oxydables à l'air, ont toujours été redistillés immédiatement avant d'être mis en solution pour les mesures. Nous nous bornerons à indiquer le principe des préparations effectuées pour les corps que nous n'avons pu trouver dans le commerce.

Hydroxy-2-naphtaldéhyde. — Il a été obtenu par la méthode de Fosse (13) ; on traite un mélange de naphthol, de soude, d'alcool et d'eau par du chloroforme à 65-70°. Eb₄₄ : 166° ; F. 77°.

Hydroxy-4-naphtaldéhyde. — On l'a obtenu en traitant l' α -naphthol par de l'acide cyanhydrique anhydre en présence de chlorure d'aluminium dans le benzène, et en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec, suivant la technique de Gattermann (14). F. 181°.

Naphtaldéhyde. — Préparé par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le bromure de naphthylmagnésium suivant la technique de Bodroux (15). Eb₄₄ : 155°.

Diméthyl-2.5 benzaldéhyde. — Par action d'un courant d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique, en présence de chlorure d'aluminium et de chlorure cuivreux, sur le p-xylène. Eb₂₁ : 112° (16).

Diméthyl-2.6-hydroxy-4-benzaldéhyde. — On traite le xylénol symétrique par de l'acide cyanhydrique en présence de chlorure d'aluminium et en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique. F. 190° (17).

Diméthyl-2.4-hydroxy-6-benzaldéhyde. — Par action du chloroforme sur un mélange de xylénol symétrique, de soude, d'eau et d'alcool. On sépare l'aldéhyde de son isomère par entraînement à la vapeur d'eau. F. 48-49° (18).

(12) MOLT, *Bec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, p. 233.

(13) FOSSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1901 (3), 25, 372.

(14) GATTERMANN et BERCHELMANN, *Ber.*, t. 31, p. 1767.

(15) BODROUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, 31, 585.

(16) BOUVBAULT, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 17, p. 941.

(17) GATTERMANN, *Ann.*, t. 357, p. 328.

(18) AUWERS, BORSCHKE, *Ber.*, t. 48, p. 1714.

Ortho et para hydroxyacétophénone. — Isomérisation de l'acétate de phényle par le chlorure d'aluminium, à 165° pour l'orthohydroxyacétophénone, à la température ordinaire pour la parahydroxyacétophénone, suivant la technique de Friess (19).

Orthohydroxyacétophénone Eb. : 212-214°.

Parahydroxyacétophénone F. 408°.

Les aldéhydes substitués par OCH₃, ont été obtenus à partir des aldéhydes phénols par traitement par le sulfate de méthyle et la soude. Les constantes obtenues sont celles qui figurent dans la littérature.

On a préparé le parabromobenzaldéhyde en faisant réagir l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du paradibromobenzène l'orthobromobenzaldéhyde en traitant l'orthobromotoluène par le brome et en saponifiant par le carbonate de chaux (20).

N° 48. — Influence du solvant sur la vitesse de condensation de la menthylamine et des aldéhydes aromatiques ; par MM. G. VAVON et P. MONTHEARD.

(14.9.1939.)

Dans ce mémoire on étudie la vitesse de formation de bases de Schiff dérivant de la *l*-menthylamine et des aldéhydes benzoïque, salicylique, *p*-hydroxybenzoïque, *o*- et *p*-méthoxybenzoïques, *o*-vanilline et vanilline dans différents solvants : alcools benzylique et éthylique, dioxane, nitrobenzène, toluène, chloroforme.

Dans tous ces solvants, on retrouve la même influence des groupes OH et OCH₃ : la vitesse est toujours plus grande pour le dérivé ortho que pour le dérivé para.

Par ailleurs les vitesses varient avec la nature des solvants ; mais les solvants ne se classent pas dans le même ordre pour tous les aldéhydes, et les variations extrêmes sont très différentes d'un aldéhyde à l'autre (rapport des vitesses extrêmes : 3 pour le *p*-hydroxybenzaldéhyde, 40 pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde, 660 pour l'aldéhyde salicylique).

L'influence du solvant ne peut donc être rattachée uniquement à l'une de ses propriétés physiques (constante diélectrique, moment dipolaire, etc...).

Dans le précédent travail, nous avons montré que les groupes OH et OCH₃ introduits en ortho dans les aldéhydes aromatiques facilitent certaines condensations, en particulier la formation des bases de Schiff avec la *l*-menthylamine. Toutes les mesures données pour cette réaction avaient été faites dans l'alcool.

Or, l'un de nous avait constaté avec Bourgeois (1) que le solvant pouvait jouer un rôle considérable dans la vitesse de formation de

(19) FRIESS, *Ber.*, 1910, 43, 215.

(20) ADAMS et VOLLWEILER, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 40, p. 1737.

(1) VAVON et BOURGEOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 2084.

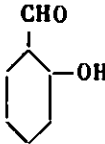
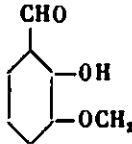
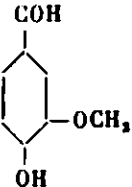
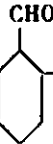
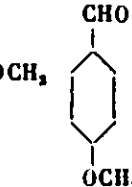
certaines bases de Schiff; ainsi les temps de la demi-réaction de l'aniline sur l'aldéhyde salicylique sont entre eux comme : alcool benzylique 1, alcool éthylique 50, toluène 40.000, ligroïne 80.000.

Devant une telle influence il était indispensable de vérifier si les conclusions, tirées quant au rôle des groupes OH et OCH₃, étaient bien valables pour les divers solvants autres que l'alcool éthylique.

Nous résumons ci-dessous les résultats obtenus dans l'alcool éthylique, l'alcool benzylique, le dioxane, le nitrobenzène, le chloroforme. Nous n'avons pu employer ni la ligroïne, ni le toluène : un louche se forme au bout de quelque temps et les lectures polarimétriques que l'on fait pour suivre la réaction ne sont plus possibles. Toutefois si l'on ajoute un peu d'alcool au toluène (3 0/0), les mesures peuvent être faites jusqu'en fin de réaction.

La base de Schiff a, dans tous les cas, un pouvoir rotatoire moléculaire bien supérieur à celui de la *l*-menthylamine (voir plus loin). Si l'on a déterminé au préalable ces deux pouvoirs rotatoires, une simple lecture polarimétrique permet de calculer la quantité de base formée, la règle d'additivité s'appliquant dans les limites de concentrations employées.

Nous avons tracé la courbe en fonction du temps correspondant à chaque base de Schiff et à chaque solvant. Nous ne donnerons, dans le tableau ci-dessous, que les temps en minutes nécessaires à la demi-réaction. Mesures faites à 18° en solution N/20 pour l'amine et l'aldéhyde.

							
Alcool benzylique.....	16	0,7 (*)	44	0,6 (*)	55	14 (a)	70 (a)
Alcool éthylique.....	32	0,1 (*)	83	0,1 (*)	63	12	70
Dioxane.....	31	5	100	3	290	17	230
Nitrobenzène.....	70	9	35	5	156	18	540
Toluène à 3 0/0 d'alcool	144	7	42	3,5	100	67	720
Chloroforme.....	450	66	120	22	720	69	2900

(*) Ces nombres ont été extrapolés et ne doivent être retenus qu'à titre d'indication.

(a) La réaction est équilibrée à 44 0/0 pour l'aldéhyde *o*-méthoxybenzoïque et à 60 0/0 pour le dérivé *para*. Aussi les nombres qui figurent ici pour ces 2 aldéhydes, ont été calculés d'après le début de la courbe, compte non tenu de la réaction inverse. Dans tous les autres cas l'équilibre est rejeté au delà de 90 0/0, de sorte qu'à 50 0/0 la réaction inverse n'a encore qu'une faible influence. Ces nombres donnés sont les valeurs trouvées sans correction.

Discussion des résultats.

Les vitesses sont plus grandes pour chacun des aldéhydes *o*-hydroxylés que pour l'isomère *para* et que pour le benzaldéhyde. Ceci se produit dans tous les solvants sans exception, mais le rapport varie beaucoup : 2 à 800 pour les aldéhydes *o*- et *p*-hydroxybenzoïques, 30 à 80 pour les deux vanillines, 5 à 40 pour les aldéhydes méthoxybenzoïques.

D'autre part, pour un même aldéhyde, la vitesse varie avec le solvant, toutefois à un degré bien moindre que dans le cas rappelé ci-dessus, de la condensation de l'aldéhyde de salicylique avec les amines aromatiques. Ces variations sont d'ailleurs très différentes suivant l'aldéhyde ; le rapport des valeurs extrêmes est en effet de 28 pour le benzaldéhyde, 660 pour l'aldéhyde salicylique, 3 pour le *p*-hydroxybenzaldéhyde, 220 pour l'*o*-vanilline, 13 pour la vanilline, 6 pour l'*o*-méthoxybenzaldéhyde, 40 pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde.

Le rôle du solvant est donc d'importance très inégale et particulièrement accentué pour les deux aldéhydes *o*-hydroxylés. Ce rôle paraît compliqué : le classement des solvants n'est pas le même d'un aldéhyde à l'autre. Tout au plus peut-on dire que les alcools donnent les plus grandes vitesses, le chloroforme, les plus petites.

Il ne saurait par suite exister ici de relation simple entre la vitesse et une propriété physique du solvant (moment dipolaire, constante diélectrique, etc...).

Exemples du rôle du solvant sur la vitesse.

On connaît de nombreux exemples de la grande influence du solvant sur la vitesse de réaction.

Dans la condensation de l'iodure d'éthyle et de la triéthylamine, l'une des premières réactions étudiées à ce point de vue, il y a un demi-siècle par Menschutkin (2), la vitesse varie de :

Hexane 1, éther 4,2, benzène 38, alcool éthylique 203, acétone 338, alcool benzylique 738.

L'action du bromure de benzyle sur la triéthylamine et la pyridine (3), ou sur la triméthylamine (4), de l'iodure de méthyle sur l'aniline (5), du bromure d'allyle sur la pyridine (6) donnent des résultats analogues.

Voici quelques autres exemples (les nombres représentant les vitesses relatives) :

Aniline + bromacétophénone (7) :

Benzène 1, nitrobenzène 14, alcool 63, acétone 270.

*Chlorure de *p*-nitrobenzoyle + triméthylamine (8) :*

Benzène 1, alcool 6, acétone 28, nitrobenzène 61.

Action de l'iodure de propyle sur le phénate de soude (9) :

Alcools isoamylique 1, méthylique 2,1, éthylique 4,6, acétone 120.

Décomposition de l'iodure de triéthylsulfonium (10) :

Alcool benzylique 1. chloroforme 230, acétone 290.

(2) MENSCHUTKIN, *Z. phys. Chem.*, 1890, 6, 41.

(3) MUCHIN, GINSBURG, MOISSERJEVA, *Ukraine chem. journal*, 1926, 2, 136.

(4) Mc COMBIE, SCARBOROUGH et SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 802.

(5) ESSEX et GELORMINI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, 48, 882.

(6) HAWKINS, *J. Chem. Soc.*, 1922, 121, 1170.

(7) COX, *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 142.

(8) HALBAN, *Z. phys. Chem.*, 1913, 84, 128.

(9) SEGALLER, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, 112.

(10) HALBAN, *Z. phys. Chem.*, 1909, 67, 129.

Racémisation de l'acide bromosuccinique (11) :

Alcool méthylique 1, eau 1,2, acétone 375.

Transposition de Beckmann du picrate de benzophénone oxime (12) :

Tétrachlorure de carbone 1, benzène 7, chloroforme 110, dichloréthane 220.

Pour interpréter ces faits, les auteurs font appel à différentes considérations : constante diélectrique ou moment dipolaire du solvant (13), cohésion ou solubilité des réactifs et des produits formés, etc. (14).

Il ne semble pas qu'une interprétation générale puisse être donnée; le solvant joue un rôle compliqué : s'il peut s'associer aux molécules dissoutes, il peut aussi les déformer ou les modifier profondément; rappelons que le pouvoir rotatoire de certaines substances est fortement modifié et peut changer de signe, pour un même solvant en fonction de la concentration (15), ou pour une même concentration en fonction de la nature du solvant (16); et ceci, d'après l'étude de la dispersion, doit être rattaché non à l'existence d'associations avec le solvant, mais à l'existence d'un équilibre entre plusieurs formes de la molécule du corps dissous. Ces formes peuvent présenter des vitesses de réaction très différentes; c'est là un point important, sur lequel, semble-t-il, on n'a pas ou que peu de données précises.

Nous nous contenterons pour le moment, de verser au dossier du rôle du solvant les résultats précédemment décrits, sans chercher à les interpréter.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Menthylamine et bases de Schiff. — Pour préparer la *l*-menthylamine nous avons oxydé le menthol en menthone par le mélange chromique, fait l'oxime, et réduit cette oxime par le sodium et l'alcool. On a purifié le chlorhydrate de la menthylamine par trois cristallisations dans l'eau.

Pouvoir rotatoire du chlorhydrate pur :

(1,25 g. dans 25 cm³ de chloroforme, dans un tube de 20 cm. à 18°).

α_{578} : — 4,56° α_{546} : — 5,34° α_{436} : — 9,10° $[\alpha]_{578}^{18}$: —49,3°

La menthylamine obtenue à partir du chlorhydrate pur distille à 89° sous 15 mm.

Nous avons fait les bases de Schiff dans l'alcool absolu par

(11) OLSON et VOOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, p. 1690.

(12) CHAPMAN et HOWIS, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 807.

(13) CHAPMAN et HOWIS, *J. Chem. Soc.*, 1933 p. 807. — NAPIER, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 239.

(14) RICHARDSON, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 1873. — DIMROTH, *Ann.*, 1910, 377, 131.

(15) PICKARD et KENYON, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, 880.

(16) GERARD et KENYON, *J. Chem. Soc.*, 1928, 131, 2564. — PICKARD et KENYON, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, 880. — RULE et CRAWFORD, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 138.

simple mélange de quantités équimoléculaires d'amine et d'aldéhyde. Deux de ces bases de Schiff avaient déjà été décrites : la benzylidène-*l*-menthylamine et la salicylidène-*l*-menthylamine (17).

*Benzylidène-*l*-menthylamine.* — On l'a obtenue sous forme de cristaux blancs, F. 69-70° (cristallisée dans l'alcool).

(Voir les pouvoirs rotatoires dans le tableau final).

*Hydroxy-2-benzylidène-*l*-menthylamine.* — Cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles jaunes, F. 57-58°.

*Hydroxy-4-benzylidène-*l*-menthylamine.* — Cristallise dans l'alcool sous forme de cristaux blancs ; elle est peu soluble dans le chloroforme, le nitrobenzène et le toluène pur ; sa solution dans l'alcool benzylique est jaune clair. Elle devient beaucoup pins soluble dans le chloroforme et le toluène si l'on ajoute des traces d'alcool. F. 207°.

Analyse :	Calculé	C 78,76	H 9,65	N 5,40
	Trouvé	79,02	9,96	5,30

*Hydroxy-2-méthoxy-3-benzylidène-*l*-menthylamine.* — Cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles jaune foncé. F. 106-107°.

Analyse :	Calculé	C 74,74	H 9,34	N 4,84
	Trouvé	75,38	9,43	5,00

*Hydroxy-4-méthoxy-3-benzylidène-*l*-menthylamine.* — Cristallise dans l'alcool sous forme de poudre microcristalline jaune clair. Ses solutions sont jaunes dans l'alcool et le chloroforme, incolores dans le dioxane et le toluène pur. F. 90°.

Analyse :	Calculé	C 74,74	H 9,34	N 4,84
	Trouvé	74,33	9,27	4,71

*Méthoxy-2-benzylidène-*l*-menthylamine.* — S'obtient sous forme d'aiguilles blanches. F. 101°.

Analyse :	Calculé	C 79,10	H 9,89	N 5,17
	Trouvé	79,03	10,2	5,11

*Méthoxy-4-benzylidène-*l*-menthylamine.* — Cristallise sous forme d'aiguilles blanches. F. 121°.

Analyse :	Calculé	C 79,10	H 9,89	N 5,17
	Trouvé	78,08	9,90	5,10

Pouvoirs rotatoires. — On trouvera dans le tableau ci-contre les pouvoirs rotatoires moléculaires, pour les raies jaune, verte et indigo du mercure, de la *l*-menthylamine et des bases de Schiff, dans les différents solvants utilisés ; ces pouvoirs rotatoires ont été calculés d'après les rotations obtenues pour la menthylamine et les bases de Schiff, à la concentration N/20, dans des tubes de 20 cm., à 18°. Ils sont égaux à 100 fois la rotation lue.

(17) ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2223.

	Alcool benzylique	Alcool éthylrique	Dioxane	Nitrobenzène	Toluène	Chloroforme
<i>l</i> -Menthylamine	[M] ₃₇₈ —60 [M] ₃₉₆ —67 [M] ₄₃₆ —123	—73 —80 —130	—73 —80 —127	—60 —70 —	—80 —67 —117	—60 —67 —117
Benzylidène <i>l</i> -menthylamine	[M] ₃₇₈ —337 [M] ₃₉₆ —390 [M] ₄₃₆ —760	—377 —440 —870	—380 —440 —870	—410 —473 —	—387 —450 —880	—357 —410 —830
Hydroxy-2-benzylidène <i>l</i> -menthylamine	[M] ₃₇₈ —323 [M] ₃₉₆ —367 [M] ₄₃₆ —	—367 —420 —	—337 —390 —	—330 —377 —	—353 —400 —	—333 —363 —
Hydroxy-4-benzylidène <i>l</i> -menthylamine	[M] ₃₇₈ —317 [M] ₃₉₆ —383 [M] ₄₃₆ —	—400 —467 —940	—383 —440 —860	—393 —470 —	—417 —483 —910	—723 —847 —1700
Hydroxy-2- Méthoxy-3-benzylidène <i>l</i> -menthylamine	[H] ₃₇₈ —333 [M] ₃₉₆ —387 [M] ₄₃₆ —	—407 —480 —	—347 —400 —	—307 —350 —	—367 —423 —	—347 —400 —
Hydroxy-4- méthoxy-3-benzylidène <i>l</i> -menthylamine	[M] ₃₇₈ —312 [M] ₃₉₆ —393 [M] ₄₃₆ —	—340 —407 —	—337 —400 —800	—467 —527 —	—377 —433 —	—350 —407 —
Méthoxy-2-benzylidène <i>l</i> -menthylamine	[M] ₃₇₈ —337 [N] ₃₉₆ —390 [M] ₄₃₆ —790	—380 —443 —880	—400 —467 —920	—427 —493 —	—377 —437 —860	—387 —427 —860
Méthoxy-4-benzylidène <i>l</i> -menthylamine	[M] ₃₇₈ —340 [M] ₃₉₆ —390 [M] ₄₃₆ —760	—387 —450 —900	—383 —437 —860	—430 —493 —	—387 —443 —860	—387 —427 —860

N° 49. — Etude du aophorose; par J. RABATÉ.

(16.9.1939.)

Le sophora flavonoloside, hétéroside du *Sophora japonica* est un 8-kaempférolsophoroside. Le sophorose est un dihologlucoside nouveau. L'étude de sa constitution en ferait un 2.β-d.glucosido-d.glucose-α.

Nous avons montré (1) que le sophoraflavonoloside, un des hétérosides des fruits de *Sophora*, fournit, par hydrolyse ménagée, un hologlucoside nouveau, le *sophorose*. Je me suis, depuis, attaché à examiner différents dérivés de cet holoside et à tenter l'étude de sa structure.

Le sophorose hydraté étudié présente le pouvoir rotatoire suivant $[\alpha]_D^{17} = +32^\circ$ (initial) et $[\alpha]_D^{17} = +18^\circ,6$ (stable) ($P=0,1608$; $V=6$; $L=2$; $\alpha=1^\circ$) soit $[\alpha]_D^{17} = +19^\circ$ (anhydre).

Octacétylsophorose-α. Préparé par acétylation en présence d'une goutte d'acide sulfurique, le dérivé octacétylé cristallise en fines aiguilles blanches (dans l'éther anhydre) ($P.F. = +111^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = +45^\circ$) ($P=0,1062$; $V=10$; $L=2$; $\alpha = +58'$ dans le chloroforme). Nous

(1) J. RABATÉ et J. DUSSY, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1938, 20, 467.

n'avons pas observé de mutarotation. Teneur en acide acétique. Trouvé 68,7; calculé 69,2; pouvoir réducteur (M. G. Bertrand): 1 g. réduit comme 0,163 g. de glucose.

Octacétylsophorose- β . Obtenu par acétylation au moyen d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, il forme de beaux cristaux blancs dans le mélange à parties égales d'éther et de chloroforme, fondant instantanément au bloc à $+192^{\circ}$. Son pouvoir rotatoire est très faible $[\alpha]_D^{20} = -2^{\circ},8$ ($P=0,5$; $V=6$; $L=2$: $\alpha = -28'$) dans le chloroforme (sans mutarotation). Teneur en acide acétique. Trouvé 69,5; calculé 69,2. Pouvoir réducteur: 1 g. réduit comme 0,166 g. de glucose.

L'octacétylgentiobiose- β présente des constantes très voisines. Nous l'avons préparé à partir du gentiobiose, purifié dans le mélange éther, chloroforme, puis dans l'alcool méthylique. Il fond au bloc à $+196^{\circ}$. Son mélange avec l'octacétylsophorose- β fond beaucoup plus bas. Le pouvoir rotatoire de l'octacétylgentiobiose- β est bien de $-5^{\circ},3$, ainsi que l'indiquent de nombreux auteurs: l'octacétylsophorose- β et l'octacétylgentiobiose- β sont donc bien différents.

Le sophorose ne fournit pas de sophorosazone.

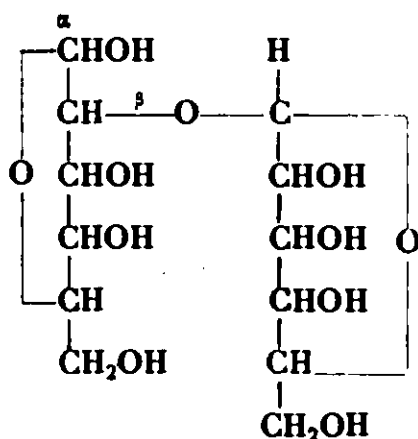
Méthylation du sophorose. Cette méthylation, étant donné la petite quantité de produit mise en œuvre (5 g.) n'a pu être poussée aussi loin qu'il l'aurait fallu. Le produit incomplètement méthylé nous a fourni, après hydrolyse, comme le dérivé méthylé du sophoraflavonoloside (voir plus loin), deux oses méthylés: du 2.3.4.6-tétraméthylglucopyranose cristallisé (P. F.: 95° ; $[\alpha]_D^{20} = -83^{\circ}$; $C=50,7$; $H=8,7$. Calculé pour $C_{10}H_{20}O_6$: $C=50,8$; $H=8,5$) ce qui fixe la nature de l'ose non réducteur existant dans le sophorose, et un diméthylglucose cristallisé provenant probablement de la méthylation incomplète de cette même molécule de glucose. (P. F. = $+156-158^{\circ}$; $C=46,1$; $H=7,9$. Calculé pour $C_8H_{16}O_6$: $C=46,2$; $H=7,7$.) Son pouvoir rotatoire initial, dans l'eau, est de $+113^{\circ}$; le pouvoir rotatoire stable est de $+62^{\circ},2$. Ce diméthylglucose est identique à celui que Haworth (2) a obtenu par méthylation incomplète du glucose. La molécule de glucose réductrice ne nous a fourni aucun dérivé cristallisé.

Le tableau ci-dessous réunit les principales constantes des diholosides du glucose actuellement connus. Son examen permet de s'assurer de l'individualité du sophorose.

	P. F.	$[\alpha]_D$	Pouvoir réducteur	Osazone P. F.
Sophorose	195-196°	$+ 32^{\circ} \rightarrow + 18^{\circ}$	0,39	glucosazone 230°
Gentiobiose	190-193°	$- 31^{\circ} \rightarrow + 9,6^{\circ}$	0,75	163-165°
Cellobiose	225°	$+ 24^{\circ} \rightarrow + 35,5^{\circ}$	0,6	198°
Maltose (hydraté)	103°	$+ 136^{\circ}$ (anhydre)	0,56	206°
Dérivé acétylé du sophorose- α ..	111°	$+ 45^{\circ}$ (CHCl ₃)		
— — — β	192°	$- 2,8^{\circ}$		
Gentiobiose- α	188-189°	$+ 52,4^{\circ}$		
— — — β	196°	$- 5,3^{\circ}$		
Cellobiose- α	229,5°	$+ 42^{\circ}$		
— — — β	202,5°	$- 14,5^{\circ}$		
Maltose- α	125°	$+ 122,8^{\circ}$		
— — — β	159-160°	$+ 62,6^{\circ}$		

(2) HAWORTH et SEDGWICK, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2573.

Nous proposons, pour le sophorose, la formule de constitution suivante :



Ce qui fait du sophorose un 2- β -*d*-glucosido-*d*-glucose α ou un β -*d*-glucopyranose (1.2) (*d*-glucose) α . Cette formule est basée sur les faits suivants :

1° Le sophorose ne fournit pas d'osazone, ce qui indique que le carbone 2 n'a pas d'hydroxyle libre. Cette absence de formation d'osazone a déjà été utilisée avec fruit par Zemplen (3) pour l'étude de la structure des diholosides. Elle consiste à dégrader progressivement le diholoside réducteur par raccourcissement de l'ose réducteur, jusqu'à ce qu'on obtienne un holoside réducteur ne fournissant plus d'osazone ; ce qui indique que l'hydroxyle placé sur l'atome de carbone voisin de celui qui porte le groupe réducteur est bloqué par la liaison glucosidique du diholoside. Cette méthode fut appliquée avec succès à la détermination de la position de la liaison glucosidique pour le cellobiose, le maltose, le lactose, le mélibiose. Il est inutile de dégrader le sophorose puisqu'il ne fournit pas d'osazone.

2° Nous avons noté de faible pouvoir réducteur du sophorose vis-à-vis de la liqueur de Fehling (méthode de M. G. Bertrand). Or, Sobotka (4) a montré, en étudiant le glucose et un certain nombre de ses dérivés méthylés, que le pouvoir réducteur est surtout diminué par la présence d'un groupe méthyle au voisinage du carbone réducteur (position 2), malgré la présence de fonctions hydroxyles libres dans le reste de la chaîne. Le 2.3-diméthylglucose est moins réducteur que le tétraméthylglucose, alors que le 3.5.6-triméthylglucose, dont l'hydroxyle-2 est libre réduit beaucoup plus. Dans la série des diholosides réducteurs, le sophorose est celui qui réduit le moins la liqueur de Fehling, et de beaucoup. On trouvera ci-dessous les divers diholosides, avec l'indication de la liaison glucosidique et du pouvoir réducteur :

Sophorose (1.2?), 0,39. Maltose (1.4), 0,56. Cellobiose (1.4), 0,67. Lactose (1.4), 0,71. Gentiobiose (1.6), 0,75. Mélibiose (1.6), 0,6. Turanose (1.6), 0,6. Vicianose (1.6), 0,61. Primevérose (1.6), 0,63. Rutinose (1.6), 0,68.

(3) G. ZEMPLÉN, *Ber.*, 1926, 59, 1254.

(4) H. SOBOTKA, *J. biol. Chem.*, 1926, 69, 267.

Ces deux raisons ne suffisent pas, à notre avis, pour déterminer définitivement la position de la liaison holosidique dans le sophorose; elles plaident fortement en la faveur d'une liaison holosidique sur le carbone-2 du glucose réducteur. Le sophorose serait un type nouveau d'holosides.

Seules des expériences de méthylation totale effectuées sur des quantités plus importantes de sophorose pourront nous fixer: l'hydrolyse du diholoside méthylé fournira du tétraméthylglucose (que nous avons déjà obtenu) et un triméthylglucose qu'il faudra analyser. Nous n'avons pu terminer l'analyse du sophorose selon ce schéma, les *Sophora* de la région parisienne ne nous ayant fourni aucun fruit depuis trois ans.

Méthylation du sophoraflavonoloside.

Nous avons suivi le mode opératoire indiqué par G. Arragon (6). 10 g. de sophoraflavonoloside sont méthylés par 150 cm³ de sulfate de méthyle et 160 cm³ de lessive de soude (37° B). Le produit obtenu (poids 11 g.) ne titre que 31 0/0 de méthoxyle. (Théorie pour 10 OCH₃: 41,3). Ce produit pulvérulent est méthylé par l'iodure de méthyle (75 cm³) et l'oxyde d'argent. Le titre en méthoxyle n'a pas augmenté. Une méthylation par le sulfate de méthyle et la soude n'augmente pas le titre en méthoxyle au-dessus de 33 0/0.

Nous avons hydrolysé le produit incomplètement méthylé par chauffage avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique à 5 0/0 pendant deux heures à l'ébullition. Le méthoxykæmpférol est insoluble dans l'eau alors que les oses méthylés restent dissous. Le triméthoxykæmpférol est purifié par deux cristallisations dans l'alcool à 95° (poids 2,30 g.) 0,5 g. de ce produit traité par l'anhydride acétique (5 cm³) et l'acide sulfurique (une goutte) fournit, après cristallisation dans l'alcool à 95°, 0,60 g. d'acétyl-triméthoxykæmpférol pur.

Le triméthoxykæmpférol obtenu fond à +150°. Teneur en eau, 5,07; C=62,5; H=5,5; OCH₃=26,8. Théorie pour C₁₈H₁₆O₆·H₂O: C=62,3; H=5,2; OCH₃=26,9. Teneur en eau=5,02.

Le dérivé acétylé fond à +190°. Ces deux corps sont respectivement identiques au 5.7.4'-triméthoxykæmpférol (F. = 151-152°) et à son dérivé acétylé (F. 190-191°) préparés par voie synthétique (5).

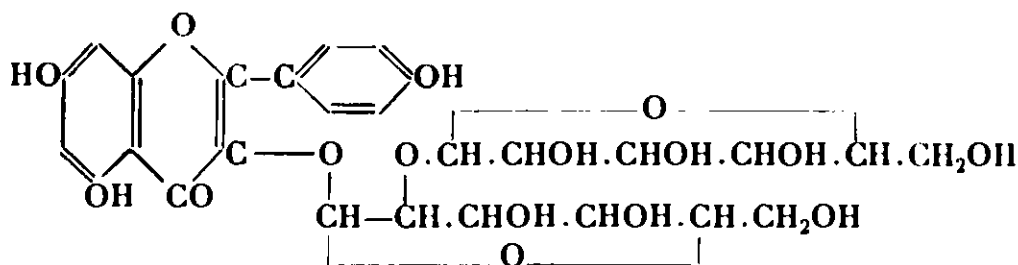
La liqueur aqueuse provenant de l'hydrolyse contient les oses méthylés. Elle est épuisée à 6 reprises par le chloroforme qui enlève 2 g. de 2.3.4.6-tétraméthylglucopyranose que l'on purifie par trois cristallisations dans l'éther de pétrole (P. F. = +95°; $[\alpha]_D^{20} = +83^\circ$; C=50,7; H=8,7. Calculé pour C₁₀H₂₀O₆: C=50,8; H=8,5. Il reste dans la solution aqueuse du diméthylglucose que nous avons retiré à l'état pur par cristallisations dans l'éther, puis dans l'acétone anhydre. Il fond au tube à +156-158°, instantanément au bloc à +169°. Trouvé C=46,1; H=7,9. Calculé pour C₈H₁₆O₆: C=46,2; H=7,7. Le pouvoir rotatoire initial dans l'eau

(5) (KOSTANECKY, LAMPE et TAMBOR, *Ber. dtsh. Ges.*, 1904, 37, 2098.

(6) ARRAGON, Thèse Doctorat Sciences, Paris, 1938.

est de $+113^\circ$; après mutarotation, catalysée par une goutte d'ammoniaque, le pouvoir rotatoire stable est de $+62^\circ,2$. Ce diméthylglucose est identique au diméthylglucose obtenu par Haworth (2) (P. F. $+156-157^\circ$. $[\alpha]_D = +93^\circ \rightarrow +62^\circ,4$) par la méthylation incomplète du glucose. Ces deux méthylglucoses ne fournissent pas d'osazone avec l'acétate de phénylhydrazine, mais une hydrazone (huileuse).

Conclusions. — L'étude chimique du sopborose et du sophoraflavonoloside nous permet d'assigner à l'hétéroside la formule développée suivante :



Seule reste à fixer définitivement la place de la liaison holosidique dans le sopborose.

(Museum National d'Histoire Naturelle.)

N° 50. — Dédoublément alcalin des acides β -hydroxyaliphatiques. IV. Acides β -lactiques, contenant en α un ou deux radicaux alcoyls; par D. IVANOFF.

(19.9.1939.)

Nous avons continué l'étude du dédoublement cétonique des acides β -hydroxyaliphatiques substitués par la potasse aqueuse. Nous avons établi que les acides portant en α un ou deux radicaux alcoyls et en β un radical arylique ou bien un ou deux radicaux alcoyls ne subissent pas cette décomposition.

Dans la précédente note (1) nous avons montré que les acides β -lactiques disubstitués, portant en α un radical arylique, chauffés avec une solution aqueuse de potasse à 20 0/0 se dédoublent quantitativement en l'acide et l'aldéhyde correspondant.

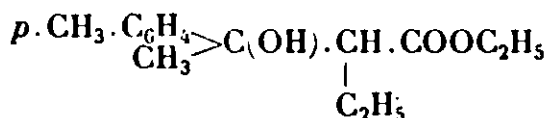
Nous avons soumis à ce même traitement des acides β -lactiques tri et tétrasubstitués, contenant en α un ou deux radicaux alcoyls. Un premier groupe de ces acides qui ont en β deux radicaux, dont au moins l'un est arylique ou les deux sont arylaliphatiques, chauffés sous forme d'éthers-sels éthyliques se décomposent quantitativement;

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1933, 53, 321.

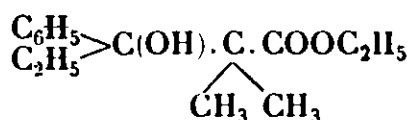
		Durée de chauffage (en heures)	Cétone obtenue	
			g.	O/O
$(C_2H_5)_2.C(OH).CH.COOC_2H_5$ C_2H_5	1,4003 g.	2,5	0,77	90,0
$C_6H_5.C_6H_5 > C(OH).CH.COOC_2H_5$ C_2H_5	1,5000 g.	3	0,85	90,4
$C_6H_5 > C(OH).CH.COOC_2H_5$ (2) C_2H_5	2,0700 g.	2,5	1,10	99,0
$C_6H_5.CH_3 > C(OH).CH.COOC_2H_5$ (3) C_2H_5	1,0000 g.	3	0,55	89,0

Ces éthers-sels ont été préparés par la méthode de Reformatsky à partir de la cétone, de l'éther α -bromaliphatique et du zinc.

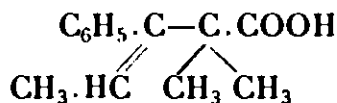
Quelques autres éthers-sels appartenant à ce groupe n'ont pu être préparés par cette méthode car ils se déshydratent facilement. Ainsi au lieu de l'éther-sel ;



il a été obtenu l'éther-sel non saturé correspondant. D'autre part, au lieu de l'éther-sel :



il a été isolé *directement* l'acide diméthyl-2.2-phényl-3-pentène-3-oïque-1,



F. 101°,5.

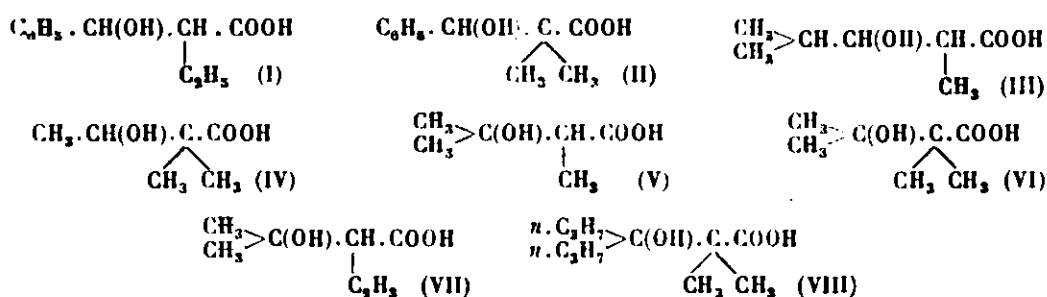
Analyse : Trouvé : C 76,44 76,58 H 7,89 7,87. Calcul pour $C_{13}H_{16}O_2$ C 76,41 H 7,89.

Les acides d'un second groupe qui ont en α un ou deux radicaux alcoyls et en β un radical arylique ou bien un ou deux radicaux aliphatiques ne se dédoublent pas sous l'action de la potasse aqueuse malgré qu'ils aient été chauffés de 10-45 heures. Ces acides ont été obtenus par saponification avec de l'acide chlorhydrique des éthers-sels, toujours préparés par la méthode de Reformatsky. Les essais de dédoublement ont été faits en présence d'hydroxylamine soit sur les acides libres (I, II, III et IV), soit sur leurs éthers-sels (I, II, IV, V, VII et VIII).

(2) P. P. = 63°.

(3) P. F. = 50°.

Ces acides sont les suivants :



En résumant toutes nos études sur le dédoublement des acides β -hydroxyaliphatiques on peut tirer les conclusions suivantes (4) :

1. Tous les acides portant en α un radical arylique se dédoublent indépendamment de la nature du radical ou des radicaux en β .

2. De même cette décomposition est subie par les acides portant en α un radical phénéthénylique ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}$) et en β un radical arylique et un radical cinnamylique ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2$).

3. Parmi les acides contenant en α un ou deux radicaux alcoyls se dédoublent seulement ceux qui portent en β deux radicaux dont au moins l'un est arylique ou bien les deux sont arylaliphatiques.

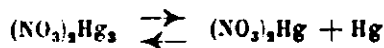
4. Les acides portant en α un ou deux radicaux alcoyls et en β un radical arylique ou bien un ou deux radicaux alcools ne se décomposent pas.

(Institut chimique de l'Université de Sofia.)

N° 51. — Sur un nouveau réactif général de la forme énolique : le nitrate mercureux. — (IV) Etablissement du mécanisme de la réaction; par M. Enrique V. ZAPPI et M^{lle} Alice MANINI.

(4.11.1938.)

La faculté de réduire en mercure métallique la solution de nitrate mercureux, que possèdent les énols et d'autres substances avec des doubles liaisons actives, peut être expliquée par l'état d'équilibre dans lequel se trouvent les sels mercureux et qu'exprime l'équation :



Le nitrate mercurique donne lieu à la formation de complexes peu solubles avec les énols et les substances actives, ce qui provoque le déplacement de la réaction vers la droite, et la séparation de mercure métallique pour rétablir l'équilibre.

(4) Certains résultats concernant cette question se trouvent aussi dans les travaux suivants : D. IVANOFF et G. PCHÉNITCHNY, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1931, 1, 234 ; Annuaire de l'Université de Sofia, Faculté Physico-mathématique, 1936, 33, livre 2 (Chimie), 216 et D. IVANOFF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 682.

Nous avons annoncé dans des mémoires antérieures (1-3) que le nitrate mercureux est un réactif de la forme énolique, d'un caractère bien plus général que le chlorure ferrique, étant capable de révéler aussi l'existence de pseudo-formes et de doubles liaisons actives qui échappent à l'investigation avec ce dernier réactif.

En résumé, notre observation fondamentale était, que les substances dont les molécules possèdent les fonctions énolique $C-(OH)=CH-$, imino-alcool $-C(OH)=NH$, thioimino-alcool $-C(SH)=NH$, isonitrile $=C=NH$, isocyano et isothiocyano, $O=C=NH$ et $S=C=NH$, isonitro $R_2C=N \leq \begin{smallmatrix} OH \\ O \end{smallmatrix}$, allylique $-CH_2-CH=CH_2$ ou acétylénique $-C \equiv C-$, réduisent la solution de nitrate mercureux, en produisant la précipitation de mercure métallique très finement divisé.

Dans le présent mémoire nous donnons les résultats des études réalisées en vue d'établir les causes de la précipitation du mercure des sels mercureux et nous essayons de donner une interprétation du mécanisme de cette réaction des énoles.

Notre première observation donna lieu à d'autres travaux dont quelques-uns ont porté leurs auteurs à des conclusions imprévues.

Dansi et Sempronj (4) ont étendu ces recherches à d'autres substances et trouvèrent des résultats qui s'accordent avec la spécificité de notre réactif.

La méthyl-éthylcétone, la méthyl-nonylcétone, la méthyl-hepténone capables de prendre la forme énolique réduisent immédiatement en mercure métallique le nitrate mercureux.

D'autres cétones, telles que la méthyl-acétophénone et la propylphénone, produisent aussi une réduction, tout en passant par des composés intermédiaires de couleur jaune qui après un chauffage très léger donnent du mercure métallique.

Etant donnée la rapidité de leur décomposition, ces corps jaunes n'ont pas pu être analysés, mais les auteurs ont constaté qu'ils ne sont pas des nitrates basiques; qu'ils contiennent de la matière organique; qu'ils réagissent comme des composés mercureux et que par l'action de la chaleur ils se décomposent en dégageant des gaz nitreux.

Parmi les nitriles, Dansi et Sempronj ont trouvé que ni le benzonitrile, ni le *p*-nitro-benzonitrile, ni l'acétonitrile, préparé avec de l'acétamide, n'ont d'action sur le nitrate mercureux, tandis que l'acétonitrile préparé avec du sulfate de méthyle et du cyanure de potassium, et qui contient par cela même de petites quantités de méthyl-carbylamine, est réducteur.

Ils résument leurs observations en disant que le « réactif de Zappi » est d'un emploi facile et complètement général.

Sarkar et Ray (5) ont noté que les solutions des formiates alcalins

(1) E. V. ZAPPI, *An. Ass. Quim. Arg.*, 1931, 19, 199; *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, 51, 54.

(2) E. V. ZAPPI et A. T. WILLIAMS, *An. Ass. Quim. Arg.*, 1932, 20, 147; *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 51, 1258.

(3) E. V. ZAPPI et A. MANINI, *An. As. Quim. Arg.*, 1934, 22, 21.

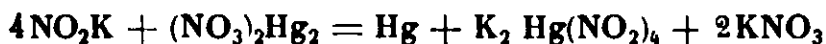
(4) A. DANSI et A. SEMPRONJ *Gazz. Chim. Ital.*, 1933, 63, 560.

(5) P. B. SARKAR et B. C. RAY. *Nature London*, 1936, 137, 495.

lins réduisent la solution de nitrate mercurieux, tandis que l'acide formique ou les formiates alcoylliques ne le font pas. En partant de ce phénomène ils tirent des conséquences intéressantes sur la structure électronique de l'acide formique, études qui ont donné naissance à plusieurs travaux physico-chimiques sur la même question (6).

Fialkow (7) attribue la réduction des sels mercurieux par les sulfocyanates à la facilité que possède l'ion sulfocyanique de former des complexes avec les sels mercuriques, occasionnant de cette manière la séparation de mercure métallique. Il étudia la décomposition du chlorure, bromure, iodure, acétate, sulfate, et benzoate mercurieux et trouva que dans tous les cas il y a précipitation de la moitié du mercure contenu dans le sel mercurieux.

Une conclusion analogue est annoncée par Abegg et Pick (8) comme résultat de ses études sur la décomposition du nitrate mercurieux par le nitrite de potassium, laquelle répond à l'équation :



Plus récemment Tananaeff et Ostroshinskaja (9) suivirent quantitativement la réaction antérieure sur le nitrate, sulfate et acétate mercurieux et démontrèrent qu'elle peut être représentée toujours par l'égalité :



Cette réaction a été déjà signalée, il y a beaucoup de temps par M. Lang (10), lequel après avoir ajouté de la pyridine à une solution de nitrate mercurieux nota que simultanément à la séparation de mercure métallique, le liquide perdait ses réactions mercurieuses pour ne présenter plus que des réactions mercuriques.

Selon Abel (11), le mercure, dans les solutions mercurieuses, se trouve en équilibre dans ses divers degrés d'oxydation, ce qui explique la tendance des composés mercurieux à se dédoubler en mercure et sels mercuriques, dès que les conditions sont favorables.

Dans le traité d'Abegg (12) cet équilibre est représenté ioniquement par l'équation :

(6) S. K. RAY, *J. Indian, Chem. Soc.*, 1936, 13, 484. — T. S. SESHADRI, *Current Science*, 1936, 4, 650 et 812. — T. S. WHEELER, *Ibid.*, 1936, 5, 650, 17. — P. A. SMALL et J. H. WOLFENDEN, *J. Chem. Soc. London*, 1936, p. 1811. P. K. MADHUSUDANAN, *J. Indian. Chem. Soc.*, 1937, 14, 172.

(7) J. FIALKOW, Communication privée et après en *Z. anorg. Chem.*, t. 205, p. 235.

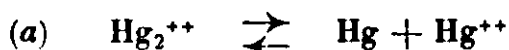
(8) R. ABEGG et H. PICK, *Z. anorg. Chem.*, 1906, 51, 20.

(9) N. A. TANANAEFF et G. I. OSTROSHINSKAJA, *Ukrain, Chem. J.*, 1930, 5, 67; *Chem. Zentr.*, 1930, 2, 1581.

(10) LANG, *Ber.*, 1888, 21, 1578.

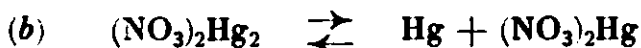
(11) E. ABEL, *Z. anorg. Chem.*, 1901, 26, 361.

(12) R. ABEGG et F. AUERBACH, *Handbuch der anorganischen Chemie.*, 1905, 2, 599, Leipzig.



en signalant que la réaction peut se déplacer vers la droite lorsque l'ion Hg^{++} est introduit dans un complexe suffisamment insoluble, ce qui détermine la précipitation de mercure métallique.

Par analogie avec les faits signalés, nous pensons que la solution de nitrate mercureux est dissociée selon :



et que la réaction des énoles et d'autres substances actives provient de sa combinaison avec le nitrate mercurique, formant un complexe, ce qui déränge l'équilibre et donne lieu à une séparation de mercure finement divisé.

Dans ce mémoire nous présentons les données expérimentales qui semblent confirmer notre hypothèse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Pour établir la possibilité de notre interprétation de la réaction des énoles avec le nitrate mercureux nous avons observé les variations que subit la concentration de l'ion mercureux après sa réaction sur des quantités molaires de substances actives, en recueillant et pesant simultanément le mercure qui se dépose dans chaque opération.

Les complexes formés par l'alcool allylique et la pyridine, en réagissant sur le nitrate mercureux ont été isolés et comparés avec ceux qui se forment avec le nitrate mercurique.

Effets de l'addition de 1 mol. d'énol ou de substance active à une solution de nitrate mercureux.

Ces relations furent établies en versant 0,01 mol. d'acétylacétate d'éthyle, d'alcool allylique ou de pyridine, dissous dans 5 cm³ d'alcool, dans 50 cm³ d'une solution de nitrate mercureux, préparée selon (1), et dont la concentration initiale correspondait à 14,8 g. de mercure dans 100 cm³.

Quelques minutes après, lorsque le liquide est bien limpide, on le filtre en recueillant le mercure précipité sur un filtre double, lavant avec de l'acide acétique (1 0/0) jusqu'à disparition de la réaction mercureuse, puis avec de l'alcool et de l'éther.

On sèche sur de la potasse caustique dans un exsiccateur qui contient un vase avec quelques globules de mercure et on pèse 24 heures après.

Sur une partie aliquote du liquide filtré on détermine la concentration résiduelle de l'ion mercureux, en précipitant avec un excès de chlorure de sodium (13) et exprimant le résultat comme du mercure métallique.

(13) F. P. TREADWELL, *Trattato di Chimica Analitica*, 1^{re} éd. italienne, Vallardi, Milano, t. 2, p. 127.

Les tableaux I, II et III présentent les données dans la forme suivante :

La première colonne indique la concentration primitive de la solution mercurieuse exprimée en g. de mercure; la deuxième, donne la concentration après avoir ajouté à la solution 0,01 mol. de substance active. La troisième porte la différence trouvée entre les deux chiffres antérieurs, et la quatrième colonne est le poids du mercure métallique recueilli dans chaque opération.

TABLEAU I.

Action de 0,01 mol. d'ester acétylacétique (gr. 1,3) sur 50 cm³ d'une solution de nitrate mercurieux.

Concentration en Hg			Poids du Hg précipité
Initiale	Finale	Différence	
7,410	5,308	2,102	1,090
7,410	5,405	2,005	0,996
7,410	5,357	2,053	1,040
7,410	5,340	2,070	0,965
7,410	5,315	2,095	1,168
7,410	5,310	2,100	1,163
7,410	5,489	1,921	0,914
	Moyenne....	2,049	1,049

TABLEAU II.

Action de 0,01 mol. d'alcool allylique (g. 0,58) sur 50 cm³ d'une solution de nitrate mercurieux.

Concentration en Hg			Poids du Hg précipité
Initiale	Finale	Différence	
7,410	5,316	2,094	1,038
7,410	5,319	2,091	1,063
7,410	5,406	2,004	1,009
	Moyenne....	2,053	1,037

TABLEAU III.

Action de 0,81 mol. de pyridine (g. 0,79) sur 50 cm³ d'une solution de nitrate mercurieux.

Concentration en Hg			Poids du Hg précipité
Initiale	Finale	Différence	
7,410	5,412	1,998	0,990
7,410	5,392	2,018	0,944
7,410	5,478	1,932	0,956
	Moyenne....	1,982	0,980

*Action comparée des nitrates mercurieux et mercurique
sur la même substance active.*

La précipitation de mercure observée quand on laisse agir les substances à forme énolique ou active sur les solutions de nitrate

mercureux, est souvent accompagnée par la formation d'un complexe mercuriel.

Nous avons essayé d'isoler ces composés mais, malheureusement, dans beaucoup de cas il a été impossible de les purifier étant donnée leur insolubilité ou parce qu'ils continuaient à déposer du mercure après leur cristallisation.

Ce n'est que l'alcool allylique ou la pyridine qui se prêtent à l'obtention de composés mercuriels purs, et nous les avons utilisés pour baser nos conclusions.

Action du nitrate mercureux sur l'alcool allylique.

Sur 50 cm³ de la solution de nitrate mercureux nous avons versé 10 cm³ d'alcool allylique dissous dans 30 cm³ d'alcool ordinaire. On observe la séparation instantanée de mercure métallique, et on filtre maintes fois jusqu'à obtention d'un liquide limpide dans lequel commence à se former un précipité.

Lavé à l'alcool et séché à l'air il forme des écailles blanches cristallines.

Analyse. — Dosage du mercure comme SHg.

A peu près 0,2 g. de substance sont traités par 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 0,5 g. de chlorate de potassium et évaporés lentement à siccité. On dilue avec de l'acide chlorhydrique dilué 1/10 et précipite avec de l'hydrogène sulfuré.

Le précipité est filtré, lavé ; séché à 100-105° et pesé :

Substance, g. 0,2322	SHg, g. 0,1695	Trouvé Hg 62,925
Substance, g. 0,2681	SHg, g. 0,1748	Trouvé Hg 62,635
Substance, g. 0,2185	SHg, g. 0,1597	Trouvé Hg 63,005
Substance, g. 0,2408	SHg, g. 0,1757	Trouvé Hg 62,899
	Moyenne	Trouvé Hg 62,866

Le composé possède un aspect cristallin ; sa solution dans l'acide sulfurique dilué n'absorbe pas du brome et donne un précipité blanc avec de l'acide chlorhydrique.

Il est soluble dans l'eau bouillante, d'où il recrystallise par refroidissement.

Les cristaux séchés sur acide sulfurique et dans l'obscurité ont donné à l'analyse.

Analyse. — Dosage du mercure comme SHg.

Substance, g. 0,2162	SHg, g. 0,1718	Trouvé Hg 68,484
Substance, g. 0,2211	SHg, g. 0,1752	Trouvé Hg 68,308
	Moyenne	Trouvé Hg 68,396

Action du nitrate mercurique sur l'alcool allylique.

Dans 25 cm³ d'une solution de nitrate mercurique d'une concentration égale à celle du nitrate mercureux employée dans ce travail, on verse 5 cm³ d'alcool allylique dissous dans 15 cm³ d'alcool éthylique.

Il ne se forme pas de mercure dans cette réaction et le composé mercuriel cristallise tout directement. Après deux heures on filtre, lave et sèche.

Analyse. — Dosage du mercure comme SHg.

Substance, g. 0,2124	SHg, g. 0,1564	Trouvé Hg 63,47
Substance, g. 0,1817	SHg, g. 0,1564	Trouvé Hg 62,76
	Moyenne	Trouvé Hg 63,12

Action du nitrate mercureux sur la pyridine.

Dans 10 cm³ de la solution de nitrate mercurieux on verse 5 cm³ de pyridine dissoute dans 10 cm³ d'alcool. Après une heure on filtre pour séparer le mercure précipité; le liquide clair est additionné de 10 cm³ d'alcool et laissé à cristalliser pendant 24 heures.

Le composé est lavé à l'alcool et séché sur plaque.

Analyse. — Dosage de mercure comme SHg.

Substance, g. 0,2196	SHg, g. 0,1027	Trouvé Hg 40,35
Substance, g. 0,2217	SHg, g. 0,1030	Trouvé Hg 40,04

Recristallisé dans l'eau chaude, lavé à l'alcool et séché sur l'acide sulfurique il constitue des cristaux blancs. F. 246-248°.

Analyse. — Dosage du mercure comme SHg.

Substance, g. 0,2136	SHg, g. 0,1020	Trouvé Hg 41,16
Calculé pour 2 C ₅ H ₅ N.Hg(NO ₃) ₂		Hg 41,56

Action du nitrate mercurique sur la pyridine.

On verse 5 cm³ de pyridine dissoute dans 10 cm³ d'alcool, dans 25 cm³ d'une solution de nitrate mercurique à égale concentration de celle mercurieuse employée. Il se forme immédiatement un précipité blanc cristallisé, sans séparation de mercure.

Après une demi-heure on filtre, lave à l'alcool et sèche à l'air. Cristaux blancs solubles dans l'eau chaude.

Analyse. — Dosage du mercure comme SHg.

Substance, g. 0,1443	SHg, g. 0,0635	Trouvé Hg 37,92
Calculé pour 2 C ₅ H ₅ N.Hg(NO ₃) ₂ .2 H ₂ O		Hg 38,68

Le composé recristallisé dans l'eau, et séché sur l'acide sulfurique, forme des cristaux blancs. F. 246-248°.

Analyse. — Dosage du mercure comme SHg.

Substance, g. 0,2137	SHg, g. 0,1030	Trouvé Hg 41,15
Calculé pour 2 C ₅ H ₅ N.Hg(NO ₃) ₂		Hg 41,56

Discussion.

L'instabilité caractéristique des sels mercurieux peut être expliquée en considérant leur état de dissociation exprimé par les équations (a) ou (b).

Maintes causes peuvent rompre l'état d'équilibre et déplacer la réaction vers la droite, telles l'action de la lumière, d'une chaleur légère et jusque la simple action d'un dissolvant.

François indiqua la décomposition subie par l'iodure mercurieux (14) lors de sa dissolution dans l'alcool, le phénol ou l'aniline, avec séparation de mercure.

Le chlorure mercurieux est décomposé par ébullition avec de l'eau ou de l'alcool (15) ainsi que le formiate ou l'acétate mercurieux dans les mêmes conditions (16).

Les solutions de nitrate mercurieux chauffées à l'ébullition dégagent du mercure qui se volatilise et peut être condensé dans la vapeur distillée.

Cette curieuse propriété qui semble avoir été indiquée par Proust dès 1816 et qui ne figure pas dans les traités modernes, a été démontré de nouveau par Hada (17) lequel soutient qu'une décomposition analogue se produit même à froid, quand l'on dissous le nitrate mercurieux pur dans l'eau.

Les solutions concentrées d'iodure de potassium, de chlorure alcalin et d'acide chlorhydrique à l'ébullition produisent aussi une séparation partielle du mercure à partir des sels mercurieux (18).

Les solutions des cyanures ou d'acide cyanhydrique (19) agissent d'une manière semblable.

Les sulfocyanates (7 et 20), nitrites (8, 9 et 21), sulfites (22), l'ammoniaque (23); les amines et les aminoacides (10, 14 et 24); les alcaloïdes (25) aussi provoquent le dédoublement des sels mercurieux en mercure et sels mercuriques, et dans tous ces cas avec formation de complexes mercuriels.

Les sels mercuriques jouissent de la propriété de remplacer des hydrogènes dans les composés aliphatiques ou aromatiques par du mercure, ou de s'additionner sur les doubles ou triples liaisons,

(14) FRANÇOIS, C. *R. Acad. Sc.*, 1895, 121, 258.

(15) E. SCHMIDT, *Lehrbuch der pharmazeut. Chemie*, 1919, p. 1186.

(16) GMELIN-KRAUT, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 1912, 5, 826.

(17) HADA, *J. Chem. Soc. London*, 1896, 69, 1677.

(18) WENTZKI, *Z. angew. Chem.*, 1905, 18, 696; T. W. RICHARDS et E. H. ARCHIBALD, *Z. Phys. Chem.*, 1902, 40, 385. — J. FIALKOW et N. TSCHOWNIK, *Z. anorg. Chem.*, 1934, 219, 382.

(19) FR. JAHN, *Lieb. Ann.*, 1837, 21, 149. — E. WOLLSCHLAEGER, *Chem. Zentr.*, 1912, 2, 741, 1687. — GMELIN-KRAUT, *Handbuch d. anorganischen Chemie*, 1912, 5, 347, 439, 641. — E. V. ZAPPI et A. MANINI, *An. Ass. Chim. Arg.*, 1934, 22, 21. — R. CLARK, *J. Chem. Soc. London*, 1936, p. 1050.

(20) E. POLLACCI, *Chem. Zentr.*, 1904, 1, 1070; *Ibid.*, 1904, 2, 478; *Ibid.*, 1908, 1, 1576. — H. GROSSMANN, *Z. Electrochem.*, 1903, 9, 736; *Z. anorg. Chem.*, 1905, 43, 356.

(21) R. LANG, *J. prakt. Chem.*, 1862, 68, 295. — GMELIN-KRAUT's, *Handbuch*, 1912, 5, 637.

(22) GMELIN-KRAUT's, *Handbuch*, 1912, 5, 638.

(23) R. KANE, *Lieb. Ann.*, 1986, 18, 298. — Voyez aussi la bibliographie citée dans E. GLKIDTCH et F. EOIDIUS, *Z. anorg. Chem.*, 1936, 226, 265.

(24) H. GROSSMANN, *Ber.*, 1904, 371, 1235. — HOUBEN, *Die Methodem der organischen Chemie, Leipzig*, 1924, 4, 562.

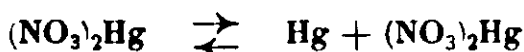
(25) J. ZWIKKER, *Chem. Zentr.*, 1934, 1, 1360.

des sels complexes; propriétés découvertes et étudiées par O. Dimroth et K. A. Hofmann et bien d'autres chimistes (26).

L'introduction directe du mercure dans les substances organiques possède un caractère si général qu'il a été désigné par le terme de « mercuration » d'une manière analogue aux sulfonation, nitration ou halogénéation.

Dès que les solutions de nitrate mercurieux contiennent du nitrate mercurique, sa fixation sur les doubles liaisons énoliques ou actives pour donner un complexe peu soluble est possible.

En conséquence l'équilibre initial :



est troublé et pour le rétablir une certaine quantité de mercure devra se séparer.

Les conséquences d'une telle hypothèse seraient les suivantes :

1^{re} Pour chaque atome-gramme de mercure qui se trouve séparé, 2 at.-g. de sel mercurieux doivent disparaître de la solution.

2^e Il doit se former un complexe mercuriel avec l'ion mercurique présent.

3^e Si la formation du complexe est due à l'ion mercurique présent dans la solution mercurieuse, on devra obtenir le même complexe mercuriel tout en employant indifféremment des solutions mercurieuses ou mercuriques.

L'observation et la comparaison des chiffres présentés dans les tableaux I, H et III démontre que le poids du mercure mercurieux, disparu de la solution et celui du mercure métallique recouvré sont dans tous ces cas une relation très approchée, comme 2 à 1.

En considérant que l'atome gramme de $\text{Hg} = 200,6$, nous pouvons bien dire que l'addition de 2 mol. d'une substance active à une solution mercurieuse produit la diminution de 2 at.-g. de Hg mercurieux, dont 1 at./g. de Hg est récupéré à l'état métallique et l'autre reste en solution comme ion ou combinaison mercurique.

Ainsi croyons nous démontrée l'exactitude de la première conséquence.

La deuxième est évidente, parce que dans la plupart des réactions citées dans la littérature chimique ou dans celles effectuées par nous, il y a formation de complexes mercuriels peu solubles et difficiles à purifier.

Seuls l'alcool allylique et la pyridine laissent déposer des cristaux blancs de composés qui peuvent être analysés.

Finalement, nous avons démontré que les mêmes complexes ont été formés lorsque l'alcool allylique ou la pyridine agissent tant sur le nitrate mercurieux que sur le mercurique.

En effet le composé de l'alcool allylique formé avec du nitrate mercurieux, contient 62,9 et 68,42 0/0 de mercure avant et après sa recristallisation.

(26) Voyez F. C. WHITMORE, *Organic Compounds of Mercury*, New York, 1921. — E. KRAUSE et A. VON GROSSE, *Die Chemie der metallorganischen Verbindungen*, Berlin, 1937.

Celui préparé du nitrate mercurique contient 63,1 et 68,6 0/0 de Hg dans les mêmes circonstances.

Les composés de la pyridine avec les nitrates mercurieux ou mercuriques donnent 41,16 et 41,15 0/0 de mercure respectivement et ont le même point de fusion.

Cette quantité de mercure correspond à une substance de formule $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Dans le Beilstein (27) figure une combinaison isolée par Pesci : $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dont le contenu en Hg = 38,68 0/0 s'approche de celui du premier produit que nous avons isolé dans la réaction avec le nitrate mercurique.

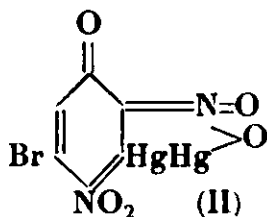
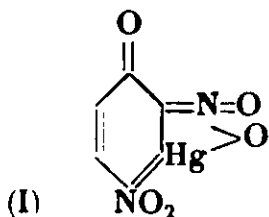
Les composés à 41,16 et 41,15 0/0 de Hg seraient les produits de la déshydratation de ce dernier.

Ils semblent être identiques et confirmeraient notre hypothèse qui leur attribue une origine commune à partir du nitrate mercurique présent dans les deux réactifs.

Une autre façon d'expliquer les causes de la réaction est celle proposée par MM. Dansi et Sempronj (4) consistant à admettre la formation intermédiaire d'un composé mercurieux instable qui rapidement se dédoublerait en mercure et composé mercurique.

En réalité ces auteurs fondent leur opinion sur la manière dont le nitrate mercurieux réagit sur le picrate de potassium et sur le bromo-5-dinitro-2.4-phénate de potassium.

Dans le premier cas le réactif agit tout simplement en mercurisant la molécule et il se produit une substance jaune qui a été identifiée avec l'anhydride (I) déjà préparé par Hantzsch (28) lors de l'action de l'acide picrique sur l'oxyde de mercure en milieu aqueux :



Dans l'autre réaction étudiée, ils obtinrent un composé qui donne les réactions des sels mercurieux et qui est réduit immédiatement en mercure métallique par l'acétylacétate d'éthyle.

Par analogie avec les cas précédents ils assignèrent à ce composé la structure (II).

Dans les réactions effectuées avec d'autres nitrophénates ils constatèrent la formation de substances impures, en voie de réduction et donnant aussi les réactions des composés mercurieux, ce qui constitue pour MM. Dansi et Sempronj une confirmation de leur hypothèse.

Sans avancer une opinion sur cette façon d'expliquer la réaction des énols sur le nitrate mercurieux, nous dirons que dans toute la bibliographie consultée il n'est pas fait mention de complexes

(27) *Beilstein's Handbuch der organischen Chemie*, 1899, 4, 107.

(28) HANTZSCH, *Ber.*, 1907, 40, 330.

mercureux, et que pendant le cours de nos travaux ils n'ont pas été observés du tout.

Cependant, la difficulté généralement éprouvée dans la purification des composés mercuriels obtenus au cours des réactions essayées, pourrait bien être un indice de la présence de complexes mercureux instables et en voie de décomposition.

Nous essaierons d'éclairer cette question dans une prochaine communication.

(Facultad de Quimica y Farmacia, La Plata (Argentine).)

N° 52. — Etudes sur deux trichloro-isobutènes. I. Préparation et structure (*); par Robert JACOB.

(24.11.1939.)

Le trichlorure $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$ a pu être obtenu par déshydratation de l'acétone-chloroforme. Il se forme avec un faible rendement, à côté d'une quantité importante de son isomère $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{Cl}$. La structure des deux composés est démontrée par ozonisation. Le premier fixe le brome plus facilement que le second.

L'acétone-chloroforme conduit au tétrachloro-isobutane, d'où la potasse ne permet pas de passer au trichlorure, mais conduit par réduction au dichloro-isobutène.

Le but du présent travail était la préparation et l'étude du trichloro-1.1.1-méthyl-2-propène-2 (formule I).



La matière première ne pouvait guère être que l'acétone-chloroforme $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CCl}_3$, qui est un produit commercial.

Cet alcool a été utilisé dans l'industrie comme gélatinisant (1) et signalé en pharmacie comme anesthésique et hypnotique (2). Son hydroxyle, contrairement à ce qu'on sait des alcools tertiaires, se trouve être remarquablement bien attaché au carbone, et les auteurs expliquent cette stabilité par l'accumulation des trois atomes d'halogène sur le carbone voisin.

Préparation des deux trichlorures.

Le trichlorure I n'avait jamais été préparé. On pouvait envisager deux manières de l'obtenir. En milieu basique, par enlèvement d'hydracide après remplacement de l'hydroxyle par un halogène, on risquait peu de provoquer une isomérisation du chlorure I en chlorure II. La déshydratation directe, par contre, devait être plus facile. Nous avons essayé les deux procédés.

(*) Pour plus de détails, voir R. JACOB. Thèse, Strasbourg, 1939.

Le premier, sans conduire au but, nous a donné un résultat digne d'intérêt. Willgerodt et ses collaborateurs (3) avaient obtenu les deux dérivés intermédiaires, $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ et $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$, par action des pentahalogénures de phosphore sur l'alcool. Les rendements sont assez mauvais.

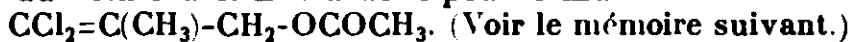
A côté de l'ester chloré, on a signalé, dans cette réaction, la formation d'un corps auquel on a attribué la formule d'un éther-oxyde, $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{O}.\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_3$. Mais comme le remarquent Wolfenstein et ses collaborateurs (2), le point d'ébullition indiqué est beaucoup trop bas (156°). Ni par PCl_5 , ni dans nos déshydratations, nous n'avons rencontré ce corps. Il s'agit probablement d'un mélange du trichlorure formé par déshydratation et d'acétone-chloroforme non transformé.

Dans les essais d'enlèvement d'hydracide, l'halogène central des tétrahalogénures s'est montré remarquablement réfractaire, comme l'hydroxyle dans l'alcool. Willgerodt (4) avait déjà essayé sans succès d'attaquer ces corps par le cyanure et par l'acétate de sodium. Nous avons pu, par la potasse, obtenir une attaque, mais le produit isolé est tout à fait inattendu.

La potasse anhydre agit vers 200° sur le tétrachlorure en présence de tétraline. Il y a réduction et formation du dichloro-isobutène $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ déjà connu (5) et que nous avons re préparé, afin de pouvoir faire l'identification par ses constantes et par un dibromure cristallisé.

Cette réduction doit être attribuée à l'alcali et non au solvant, puisque le même résultat a été obtenu en présence de pétrole (fractions élevées) comme solvant et aussi par action de la quino-léine sur le bromure. Il doit lui correspondre l'oxydation d'un autre produit, mais nous n'avons pu en déterminer la nature; les rendements de cette réaction ne sont en effet que de 5 0/0 environ, en poids.

Une action très prolongée d'acétate de sodium semble pourtant avoir provoqué l'enlèvement d'hydracide, mais cette action est suivie d'une autre, plus rapide, car le produit réellement isolé est une acétine dichlorée, identique à celle effectivement préparée à partir du trichlorure. Elle a donc pour formule :



La déshydratation de l'acétone-chloroforme a permis d'arriver au composé cherché. Elle s'est révélée assez difficile. L'alumine, le bisulfate de potasse, l'acide métaphosphorique n'ont donné aucun résultat. Après de longs tâtonnements, l'anhydride phosphorique nous a donné des résultats intéressants. En présence de diméthyl-aniline, il permet d'obtenir une réaction facile à 120° environ. La distillation fournit deux paliers. La fraction de tête, à 130° environ, est un mélange de deux corps : le trichlorure cherché et un produit inattendu, le chlorure de l'acide α -chloroisobutyrique (6).

La formation de ce composé s'explique par une perte de ClH avec formation d'un oxyde d'éthylène. En effet, à la grande solidité d'attache du groupe OH doit correspondre une liaison assez faible de l'atome d'hydrogène. Or on sait (7) que ces oxydes d'éthylène sont peu stables et s'isomérisent en chlorures d'acide :

Fixation d'halogènes.

La double liaison du premier trichlorure est assez active. Le brome se fixe facilement, et l'on obtient un dibromure fondant à 34°.

La double liaison du deuxième isomère est plus inerte. Le chlore se fixe encore facilement pour donner un pentachlorure (F. 59°,5), mais le brome ne s'additionne qu'à chaud et en absence de solvant. Le dibromure, nettement différent de son isomère, fond à 108°.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.

Dichloro-isobutène $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

10 g. du bromure $\text{CCl}_3\text{-CBr}(\text{CH}_3)_2$ ont été chauffés avec 12 g. de quinoléine. Il distille 2 à 3 cm³ d'un produit bouillant de 109 à 110° et formant un dibromure cristallisé, fondant en capillaire soudé à 209°.

Le tétrachlorure, chauffé au bain d'huile, en solution dans la tétraline, avec un excès de potasse pulvérisée, laisse dégager vers 170° un peu de vapeur d'eau et un produit halogéné, qui, séché et distillé, donne un palier 108-109° avec un rendement de 5 0/0 ; par fixation de brome on obtient un produit cristallisé fondant à 208°.

Le dichloro-isobutène déjà connu a été re préparé par action du zinc sur l'acétate de l'acétone-chloroforme (5). Voici les constantes obtenues : Eb. : 107-109° ; $d_{20} = 1,145$; $n_{20} = 1,456$. Le dibromure fond à 209° en capillaire soudé. L'identité des trois dibromures a été vérifiée par l'épreuve du mélange.

Déshydratation de l'acétone-chloroforme.

50 g. d'acétone-chloroforme anhydre, 35 g. de diméthylaniline, 60 g. d'anhydride phosphorique sont chauffés au bain d'huile. La réaction commence vers 120°. On continue à chauffer de façon à faire passer lentement le distillat de 130 à 140°. On achève vers 200°. On distille les têtes sous 45 mm., le reste sous 13 mm. On obtient 35 à 40 g. de distillats.

Pour 100 g. de produit brut de déshydratation, on obtient environ 32 g. de fraction de tête et 55 g. pour le deuxième palier.

Les têtes ont été agitées avec de l'eau, séchées et distillées. On sépare ainsi le trichlorure de l'acide isobutyrique chloré.

Trichloro-1.1.1-méthyl-2-propène-2... (trichlorure I) : Eb. : 132° ; Eb₄₅ : 52-53° ; $d_{20} = 1,293$; $n_{20} = 1,479$.

Trichloro-1.1.3-méthyl-2-propène-1... (trichlorure II) : Eb. : 155° ; Eb₁₂ : 45-46° ; $d_{20} = 1,335$; $n_{20} = 1,497$.

Le rendement, par rapport à la théorie, est de 15 0/0 en isomère I et de 57 0/0 en isomère II.

L'acide isobutyrique- α -chloré obtenu bout à 80-82° sous 12 mm. et fond à 31°.

Trichloro-1.1.1-butanol-2.

Le chlorure de trichloracétyle a été ajouté goutte à goutte dans la solution étherée de bromure d'éthyle-magnésium, refroidie à 10°. Le produit obtenu possède les constantes suivantes : $E_{b_{12}}$: 69-71° ; $d_{20} = 1,362$; $n_{20} = 1,480$.

L'identification a été faite par l'épreuve de mélange d'un *p*-nitrobenzoate (F. 81°) et d'une phényluréthane (F. 84°) avec les dérivés d'un alcool de même formule obtenu par P. Renn (expériences inédites).

Ozonisation de deux trichlorures.

1° Trichlorure I : Après quelques tâtonnements, l'ozonisation a été réalisée au sein de l'acide acétique qui dissout l'ozonide. Après dilution, hydrolyse et extraction, on a obtenu de la *trichloracétone* CCl_3COCH_3 avec un rendement de 70 0/0. Voici ses constantes E_b : 133-134° ; $d_{20} = 1,432$; $n_{20} = 1,462$.

La potasse à froid décompose le produit en donnant de l'acide acétique et du chloroforme.

2° Trichlorure II : L'ozonisation a été faite en solution dans le chloroforme. Après hydrolyse, séchage et distillation, on a obtenu de la *monochloracétone*, bouillant de 60 à 62° sous 50 mm. Par condensation avec la thio-urée, on obtient un *amino-méthyl-thiazol* (9) (F. 42°), qui donne un dérivé acétylé fondant à 133°.

Fixation d'halogène.

1° Trichlorure I : La fixation de brome se fait par addition directe, sans solvant, avec un fort échauffement. Le dibromure, *trichloro-1.1.1-dibromo-2.3-méthyl-2-propane*, cristallise difficilement. Purifié par recristallisation dans l'alcool absolu à -10°, il fond à 34°.

2° Trichlorure II : La fixation de chlore se fait par réaction directe, avec échauffement. Le *pentachloro-1.1.1.2.3-méthyl-2-propane*, recristallisé dans l'alcool à 96°, fond à 59°,5.

Pour fixer du brome sur ce trichlorure II, il est nécessaire de chauffer légèrement en présence d'un excès de brome pendant une journée. La réaction reste incomplète. Après élimination du brome, on sépare le composé éthylénique en excès par distillation sous 12 mm. Le *trichloro-1.1.3-dibromo-1.2-méthyl-2-propane* cristallise dans le ballon. Recristallisé dans l'alcool, puis dans l'acide acétique, il forme une cire blanche à odeur camphrée, fondant à 108° au bloc.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DREYPUS, *Centr.*, 1924, 1, 716.
- (2) WOLFENSTEIN, LOEWY et BACHSTEZT, *Ber.*, 1915, 48, 2039.
- (3) WILLGERODT et DURR, *Ber.*, 1887, 20, 539. — WILLGERODT et GENIESSER, *J. prakt. Chem.*, 1888 (2), 37, 372. — WILLGERODT et GENIESSER, *J. prakt. Chem.*, 1889 (2), 39, 284.

- (4) WILLGERODT et SCHIFF, *J. prakt. Chem.*, 1890 (2), 41, 523.
 (5) JOZITCH et FAWORSKI *Centr.*, 1899, 1, 778.
 (6) MICHAEL, *Ber.*, 1901, 34, 4054; *C. R.*, 1906, 142, 1124.
 (7) SWAITS, *Acad. Roy. Belg.*, 1901, p. 61. — BILTZ, *Ber.*, 1902, 35, 1533.
 (8) WILLGERODT et SCHIFF, *J. prakt. Chem.*, 1890, 41, 515.
 (9) TRAUMANN, *Ann. Chem.*, 1888, 249, 37.

(Faculté des Sciences de Strasbourg,
 Institut de Chimie.)

N° 53. — Etudes sur deux trichloro-isobutènes. II. La transposition allylique (*); par Albert KIRRMANN et Robert JACOB.

(21.11.1939.)

Les 2 trichloro-isobutènes, décrits dans le précédent mémoire, sont des isomères du type allylique. On a étudié l'isomérisation directe et quelques réactions de double décomposition. Elles conduisent pour les 2 composés au même produit, montrant la stabilité privilégiée des fonctions primaires.

La réaction de CH_3MgBr sur le trichloro-1.1.3-méthyl-2-propène-1 est très complexe. La structure privilégiée dans les autres cas cesse de l'être. L'interprétation des faits fait appel à la fois à la synergie et à l'hypothèse de l'échange fonctionnel.

A. — INTRODUCTION.

Les deux trichlorures, dont la préparation a été décrite dans le mémoire qui précède, sont reliés entre eux par une isomérisation du type allylique, par migration d'un atome de chlore et rabattement simultané de la double liaison :



Nous retrouvons ainsi, sous une forme plus compliquée, un problème qui avait été étudié dans des cas plus simples. L'exemple le plus voisin est celui des dichloropropènes [Kirmann et collaborateurs (1) (2)] de formule Ia et IIa :



Les résultats essentiels de ces études s'étaient traduits par trois propositions :

I. Le type Ia (atomes d'halogènes cumulés) est peu stable et tend, par isomérisation, vers le type II (atomes d'halogènes éloignés), qui est stable.

II. Dans les doubles décompositions, avec échange d'un seul halogène, les deux isomères conduisent au même dérivé. La struc-

(*) Pour plus de détails, voir R. JACOB, Thèse, Strasbourg, 1939.

ture du dérivé possède le type IIa (le nouveau groupe prend la position éloignée de l'halogène restant).

III. La réaction des magnésiens est compliquée et procède par échelons. L'ensemble des produits formés suppose une fixation primaire du groupe alcoyle sur l'atome de carbone porteur d'halogène; c'est-à-dire on constate une stabilisation de la structure I, le type II cessant d'être privilégié dans ce cas.

Ces trois conclusions resteraient-elles valables dans le cas des trichloro-isobutènes? Tel a été le problème abordé dans le présent travail. La réponse n'était pas évidente, puisqu'on connaît au moins un exemple où le type I paraît stable (4). Elle a été entièrement affirmative.

B. — EXPOSÉ DES RÉSULTATS.

1. *Isomérisation directe.*

Le chlorure I a tendance à s'isomériser en chlorure II. Cela résulte de la préparation. En effet, on ne peut guère admettre la formation de II à partir de l'acétone-chloroforme autrement que par obtention primaire de I, suivie de transposition. Les faits confirment cette hypothèse: la déshydratation par P_2O_5 seul ne donne pratiquement que du chlorure II. Pour obtenir une quantité acceptable de chlorure I, il a fallu ajouter de la diméthylaniline qui neutralise les acides, catalyseurs de la transposition.

L'expérience directe devait cependant être faite. Effectivement, le chlorure I, isolé par distillation, se transforme lentement, à froid, en son isomère. A 100° , en présence de PCl_5 , la réaction est complète en 2 heures.

II. *Réactions de double décomposition.*

Trois réactions ont été effectuées successivement sur les deux isomères et ont conduit aux mêmes résultats, quel que soit le point de départ. D'autres dérivés ont été obtenus à partir du chlorure II seulement, dont on recueille des quantités plus importantes.

1. *Hydrolyse.* — Les deux types de structure pourraient conduire à des dérivés très différents: $CH_2=C(CH_3).CCl_2OH$ (répondant au type I) et $CH_2(OH).C(CH_3)=CCl_2$ (type II). Le premier composé serait certainement instable et donnerait immédiatement, au sein de l'eau, de l'acide méthacrylique, que ni l'un ni l'autre des deux trichlorures ne nous a permis de trouver. L'alcool primaire dichloré, au contraire, est stable. C'est lui qu'on obtient à partir de chacun des deux trichlorures.

2. *Para-nitrobenzoate.* — Les deux chlorures, réagissant sur le *p*-nitrobenzoate de potassium, donnent un dérivé cristallisé identique à celui que donne le chlorure de *p*-nitrobenzoyle avec l'alcool obtenu par hydrolyse.

3. *Acétine.* — L'acétate de sodium, agissant sur l'un ou l'autre trichlorure, conduit à une acétine dichlorée, $CCl_2=C(CH_2).CH_2OCOCH_3$,

laquelle par saponification permet de retrouver le même alcool que l'hydrolyse directe.

Dans cette réaction, la facilité a été nettement plus grande pour le chlorure I (avec transposition) que pour le composé II (réaction normale). Cela est conforme à des observations antérieures (2).

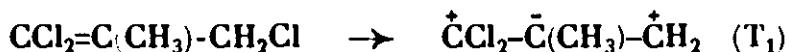
4. *Iodure.* — Par I_2Ca , on obtient l'iodure $CCl_2=C(CH_3).CH_2I$, dont l'hydrolyse par HOAg donne l'alcool, accompagné de son éther-oxyde, $[CCl_2=C(CH_3).CH_2]_2O$.

5. *Action d'un alcoolate.* — L'éthylate de sodium donne l'oxyde mixte $CCl_2=C(CH_3).CH_2.O.C_2H_5$, sans qu'on ne rencontre un éther méthacrylique.

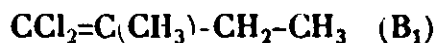
III. Réaction du bromure de méthyl-magnésium.

La réaction d'un magnésien sur le trichlorure II s'est montrée assez compliquée. Dans le mélange complexe formé, il a été possible d'identifier deux produits bien définis, un carbure $C_{12}H_{22}$ et un chlorure $C_{10}H_{16}Cl_2$, sans qu'on ne puisse évidemment affirmer l'absence d'autres composés. Ces deux produits dominants ne dérivent pas simplement des réactifs, puisqu'ils contiennent 10 et 12 atomes de carbone. On peut cependant en rendre compte sans difficulté en appliquant au cas présent le raisonnement qui avait permis d'interpréter la réaction des dichloropropènes (*loc. cit.*).

En face du magnésien, le trichlorure commence par réagir aux dépens d'un atome de chlore, et donne naissance, conformément à la théorie de la synionie (5), à un ion tripolaire T_1 , le même qu'aurait formé l'isomère I :



Le groupe CH_3 , négatif, provenant du magnésien, sature l'un ou l'autre des deux pôles positifs de T_1 , donnant les composés A_1 ou B_1 :



Seul B_1 sera stable et éventuellement isolable. A_1 , au contraire, constitue à son tour un chlorure allylique. Il peut donc réagir sur une nouvelle molécule de CH_3MgBr par l'intermédiaire d'un ion tripolaire à 5 atomes de carbone, T_2 , lequel conduit à deux dérivés monochlorés à 6 atomes de carbone, A_2 et B_2 . Ce dernier sera encore stable, alors que A_2 conduira à deux nouveaux corps, A_3 et B_3 qui, étant des carbures C_7H_{14} , seront stables tous deux.

De ces 4 corps stables, B_1 , B_2 , A_3 et B_3 , aucun n'a été isolé. On doit en tirer deux conclusions :

1. Le type II, privilégié dans les doubles décompositions habituelles et dont dérivent B_1 , B_2 et B_3 , cesse de l'être dans la réaction magnésienne, plus nettement encore que dans les exemples antérieurs.

2. La transposition allylique ne suffit pas pour rendre compte

des produits formés. Il faut ajouter, comme précédemment, l'hypothèse de l'échange fonctionnel :

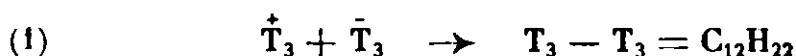
On peut, pour un chlorure T-Cl en présence d'un magnésien, écrire une réaction d'échange :



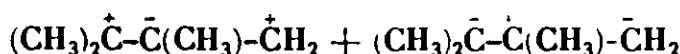
Cela revient à transformer les ions tripolaires positifs, $\overset{+}{\text{T}}$, provenant de l'halogénure, en ions négatifs, $\bar{\text{T}}$, qui compensent le groupe $\overset{+}{\text{MgBr}}$.

Ce phénomène s'appliquera en particulier à l'ion T_3 . Le nouvel ion négatif $\bar{\text{T}}_3$ s'opposera tour à tour à $\overset{+}{\text{T}}_1$, $\overset{+}{\text{T}}_2$ et $\overset{+}{\text{T}}_3$, ce qui donnerait respectivement des dérivés dichlorés en C_{10} , des monochlorures en C_{11} et des carbures en C_{12} .

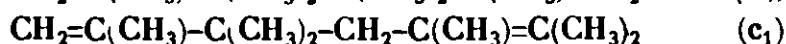
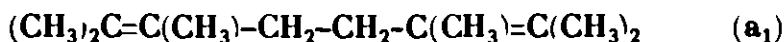
Négligeant la deuxième réaction sur $\overset{+}{\text{T}}_2$, à laquelle ne correspond aucun composé isolé, nous aurons les combinaisons suivantes :



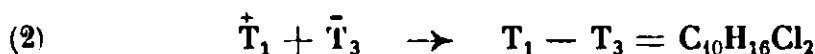
c'est-à-dire, la combinaison



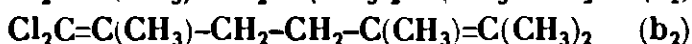
peut donner trois composés isomères.



C'est effectivement un de ces composés, a_1 , dont nous avons pu montrer l'existence par son analyse et par une ozonisation qui a fourni de l'acétone et de l'hexanedione-2,5.



Cette combinaison donne 4 isomères possibles dont deux sont stables.



Le deuxième composé isolé possède effectivement la structure a_2 .

Quant aux deux autres isomères possibles, ils sont encore allyliques et leur réaction conduirait finalement à des carbures $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, avec 4 isomères possibles, parmi lesquels b_1 et c_2 . On pourrait donc prévoir au total 5 carbures de cette formule.

L'échange fonctionnel, sous la forme écrite plus haut, correspond

effectivement à différentes observations, par exemple à celles d'Urion (6). Dans notre cas, nous aurions dû déceler la formation de CH_3Cl , corps stable, ne réagissant pratiquement pas sur les magnésiens. Or, à sa place nous avons obtenu de l'éthane. Cette difficulté est immédiatement levée si nous exprimons l'échange fonctionnel sous une forme ionique, ce qui le ramène à un simple transfert d'électrons.



Dès lors la formation d'éthane s'explique : les deux ions CH_3 , l'un négatif, provenant du magnésien primitif, l'autre positif, formé par échange fonctionnel se combinent facilement avec neutralisation réciproque.

Une chose reste à expliquer : le groupe hydrocarboné, provenant du magnésien, ne possède pas, malgré sa charge négative, cette tendance à se placer à l'opposé de l'halogène qui se manifeste dans toutes les autres réactions.

La nature organo-métallique du réactif n'est pas en cause, puisque le bromure de phénylmagnésium ne présente pas cette anomalie (1, 2, 7). L'effet est donc lié au caractère particulier des groupes méthyle, éthyle, etc. Or, ce qui les distingue, c'est leur tendance naturelle à prendre une charge positive plutôt que négative. Mais plus cette tendance est forte, plus l'échange fonctionnel devient probable. Nous sommes donc amenés à penser que ce phénomène est encore plus général qu'il ne paraît à première vue. C'est peut-être lui qui préside même aux réactions simples : un

composé que l'on supposait formé par la réaction $\dot{\text{T}}_1 + \bar{\text{C}}\text{H}_3$ (mécanisme direct) pourra être attribué à la combinaison $\bar{\text{T}}_1 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$ (mécanisme inverse, par échange fonctionnel). Il en résultera une conclusion immédiate :

Dans le mécanisme inverse, le groupe CH_3 , positif, devra subir des influences d'orientation différentes de celles qui dirigent les groupes négatifs. Le type II doit cesser d'être favorisé, le type I devient possible. C'est effectivement ce qu'on observe avec les magnésiens de la série grasse, tandis que le groupe phényle, dont la tendance négative est connue, maintient la prédominance du type II.

C. — DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.

Hydrolyse. — Dichloro-1.1-méthyl-2-propène-1-ol-3 et son éther-oxyde.

Chlorure I : Ebullition d'une journée avec une solution aqueuse de phosphate trisodique. Un atome de chlore est passé sous forme de chlorure de sodium. Rendement en alcool : 60 0/0. Constantes de l'alcool : voir plus bas (acétine).

Chlorure II : Ebullition, pendant deux jours, à 100°, sous pression

légèrement réduite, avec HOAg fraîchement préparé. Rendement en alcool (caractérisé par son nitrobenzoate) 22 0/0. En plus, on isole l'éther-oxyde symétrique (rendement 22 0/0) de constantes suivantes : Eb_{11} : 129° ; $d_{20} = 1,330$; $n_{20} = 1,5108$. R. M. tr. 59,41 ; calc. 59,34.

Formation d'acétine. — Dichloro-1.1-méthyl-2-acétoxy-3-propène-1.

Chlorure I : L'addition du chlorure dans une solution acétique d'acétate de sodium à chaud donne immédiatement un précipité de ClNa. On termine en une demi-heure au bain-marie.

Chlorure II : Une journée d'ébullition à reflux. Rendement 50 0/0.

Constantes de l'acétine : Eb_{12} : 79° ; $d_{20} = 1,257$; $n_{20} = 1,4718$; R. M. tr. 40,74 ; calc. 40,83.

Saponification de l'acétine. Elle a été faite par ébullition avec de la potasse alcoolique.

Constantes de l'alcool : Eb_{13} : 78-79° ; $d_{20} = 1,298$; $n_{20} = 1,493$; R. M. tr. 31,56 ; cal. 31,46, *p*-nitrobenzoate F. 91° ; phényluréthane F. 64°.

Paranitrobenzoate.

Par ébullition avec une solution hydroalcoolique de *p*-nitrobenzoate de potassium, chacun des deux trichlorures donne un produit cristallisé, F. 91°, identique au nitrobenzoate de l'alcool ci-dessus.

Iodure. $CCl_2 = C(CH_3) \cdot CH_2I$.

Le chlorure II a été secoué pendant 4 jours à froid avec I_2Ca pulvérisé. Le produit est lacrymogène. Ses constantes sont : Eb_{12} : 77°,5 ; $d_{20} = 1,955$; $n_{20} = 1,594$; R. M. tr. 43,98 ; calc. 42,75. L'hydrolyse de l'iodure se fait par HOAg en quelques heures à froid et donne les mêmes produits que le trichlorure (alcool et éther).

Action de l'éthylate de sodium. — Dichloro-1.1-méthyl-2-éthoxy-3-propène-1.

La réaction se fait déjà à froid. On termine par une heure de chauffage au bain-marie. Rendement 70 0/0.

Constantes de l'éther-oxyde : Eb_{12} : 56° ; $d_{20} = 1,1285$; $n_{20} = 1,4610$; R. M. tr. 41,09 ; calc. 40,82.

Action de CH_3MgBr .

1 molécule de trichlorure II et 5 molécules de magnésien, réagissant très peu à froid, sont chauffés pendant deux heures au bain-marie. Il se dégage un gaz incolore, inodore, qui brûle avec une flamme faiblement éclairante et ne contient pas d'halogène. Une

mesure de densité donne un poids moléculaire de 30. C'est donc de l'éthane. Le fractionnement des produits liquides formés permet d'isoler, en plus de trichlorure inaltéré, deux paliers assez nets.

1. *Tétraméthyl-2.3.6.7-octadiène-2.6.* — Le premier palier, passant aux environs de 80° dans le vide de la trompe à eau, contient peu d'halogène. Il est donc constitué par un carbure, mélangé à peu d'halogénures de nature inconnue. Pour étudier le carbure, on cherche à le débarrasser des halogénures par distillation sur du sodium. Voici les constantes du produit purifié : $E_{b_{13}}$: 81-82° ; $d_{20} = 0,8081$; $n_{20} = 1,4623$; R. M. tr. pour $C_{12}H_{22}$ 56,5 ; calc. 56,7.

Le produit purifié contenait encore une faible quantité de chlore.

Par addition de brome, on obtient un tétrabromure solide, recristallisable dans l'acétone et se décomposant à chaud sans fondre.

L'ozonisation du carbure donne deux produits. L'un est de l'acétone, identifiée sous forme de dibenzalacétone.

L'autre possède les constantes suivantes :

$E_{b_{14}}$: 79-85° ; $d_{20} = 0,963$; $n_{20} = 1,431$. Ce produit donne une dioxime qui, recristallisée dans l'eau, fond à 133°. La dioxime de l'acétonylacétone fond à 134° (8).

Le carbure du premier palier possède donc la structure du tétraméthyl-2.3.6.7-octadiène-2.6. Ce corps est connu (9) et possède une densité un peu inférieure à celle de notre échantillon (0,797 à 23°) souillé de chlorures.

2. *Tétraméthyl-2.4.4.5-dichloro-1.1-hexadiène-1.5.* — Le deuxième palier est formé par un halogénure dont voici les constantes :

$E_{b_{24}}$: 101° ; $d_{20} = 1,035$; $n_{20} = 1,489$; R. M. pour $C_{10}H_{16}Cl_2$ tr. 57,5 ; calc. 57,1. La fixation de brome en solution chloroformique à froid, correspond à une double liaison. En absence de solvant, on obtient une nouvelle fixation en chauffant légèrement. Ceci est compatible avec une deuxième double liaison en $C=CCl_2$. Nous n'avons pas obtenu de produit cristallisé.

L'ozonisation, faite sur une faible quantité, a donné des indications sur la structure du produit. La distillation, après hydrolyse de l'ozonide, donne un palier net.

Ce palier est formé par une cétone halogénée, répondant à la formule $C_9H_{14}OCl_2$. Voici ses constantes :

$E_{b_{18}}$: 114-116° ; $d_{20} = 1,112$; $n_{20} = 1,478$; R. M. tr. 51,9 ; calc. 52,9 ; semicarbazone F. 157° ; teneur en chlore de la semicarbazone ; 25,8 (calc. 26,6).

Nous avons pu, d'autre part, déceler de l'aldéhyde formique. La structure a_2 paraît donc bien établie.

Quelques gouttes d'acétone, obtenues également dans l'ozonisation, font penser que le dichlorure a_2 était accompagné de son isomère b_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 834.
- (2) KIRRMANN, PACAUD et DOSQUE, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 860.
- (3) KIRRMANN et RENN, *C. R. Acad. Sc.*, 1936, 202, 1933.
- (4) RENN, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 11.
- (5) PREVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 226.

- (6) URION, *C. R. Acad. Sc.*, 1934, 198, 1244.
(7) BERT, *C. R. Acad. Sc.*, 1925, 180, 1504.
(8) LIPP et SCHELLER, *Ber.*, 1909, 42, 1967.
(9) MIDGLEY et HENNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 2077.

(Faculté des Sciences de Strashourg, Institut de Chimie,
Laboratoire de Chimie organique.)

**N° 54. — Action de l'ammoniac et des amines
sur les esters phénylglycidiques;
par E. FOURNEAU et Jean René BILLETER.**

(12.7.1939.)

Le phénylglycidate d'éthyle fournit avec l'ammoniac et les amines primaires, tout d'abord les amides phénylglycidiques, puis, par ouverture de la fonction oxyde d'éthylène, les amides des acides phénylaminolactiques dans lesquels la fonction aminée se trouve près du noyau benzénique (dérivés de la phényl-isosérine).

Avec les amines secondaires on obtient d'emblée les amides des acides phényldialcoylaminolactiques.

Avec les arylamines (aniline, phénétidine, etc.), la fonction aminée ne fournit pas d'amide mais seulement les esters phénylarylamino-lactiques dans lesquels la fonction aminée se trouve à côté de la fonction ester (dérivés de la phénylsérine).

La constitution est démontrée par la réduction à l'aide de palladium en présence de tétraline qui détache seulement la fonction aminée (on part des acides phénylaminolactiques). On obtient ainsi avec les dérivés de la phényl-isosérine : l'acide phényl-1-hydroxy-2-propionique ; et avec les dérivés de la phénylsérine : l'acide phényl-1-hydroxy-1-propionique.

I

Les acides obtenus en traitant les esters phénylglycidiques par une amine ou par l'ammoniac, puis en saponifiant la fonction amide, peuvent avoir deux constitutions différentes suivant la manière dont s'ouvre le pont oxygéné : $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$: phénylsérine et $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CHOH \cdot CO_2H$: phényl isosérine. Ces acides possèdent, comme l'éphédrine deux carbones asymétriques, de sorte qu'il doit exister pour chacun d'eux deux formes racémiques, *cis* et *trans*, et quatre formes actives, soit en tout douze isomères.

On sait que dans la série de l'éphédrine on connaît les six isomères et que, par contre, dans la série de l'isoéphédrine, un seul a été préparé.

Nos connaissances sur les acides phénylaminolactiques possibles sont encore fragmentaires, et la question mériterait une étude complète dont le présent travail n'est qu'une amorce.

Erlenmeyer (1 bis *), le premier, a fait réagir sur le phénylglycidate de sodium, l'aniline, l'ammoniac, la pipéridine. Il considère les acides obtenus comme des phényl-isosérines où la fonction aminée, par conséquent, se trouve dans la position 1 par rapport au phényle. Avec l'ammoniac il obtient deux acides, l'un fondant à 240-241° donnant un sel de cuivre bleu foncé; l'autre fondant à 220-221° dont le sel de cuivre est bleu clair. Pour lui ces deux acides sont stéréoisomères.

Pour démontrer qu'il s'agit bien de phényl-isosérines, Erlenmeyer prépare la phénylsérine en condensant le glycolle avec le benzaldéhyde (2). Il obtient ainsi un produit d'addition : $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(CO_2Na) (-N=CH \cdot C_6H_5)$ qu'il hydrolyse par l'acide acétique et qui le conduit à la phénylsérine. Dans ce cas aussi il obtient deux acides fondant respectivement à 196° et à 189°.

Erlenmeyer affirme donc avoir obtenu les quatre acides racémiques possibles. Or, des quatre acides décrits par Erlenmeyer, seule une des deux phénylsérines a été reproduite. Oesterlin, en traitant l'acide phényl-bromolactique par l'ammoniac, isole un acide fondant à 230-232° qui est certainement une des deux phényl-isosérines car oxydée elle conduit à l'acide phénylaminoacétique : $C_6H_5CH \cdot (NH_2) \cdot CO_2H$.

En traitant l'ester phénylglycidique par l'ammoniaque, Oesterlin obtint un mélange d'amides d'acides oxyaminés lequel, saponifié, fournit deux acides, l'un fondant à 230° identique au précédent, l'autre de P.F. = 275-280° (*).

Forster et Rao (3) condensent le phénylglycidate de sodium avec l'ammoniac : ils obtiennent eux aussi un acide aminé fondant à 230°. D'autre part, ils renouvellent la synthèse de la phénylsérine par la méthode d'Erlenmeyer, mais ils trouvent pour cet acide aminé un point de fusion supérieur à celui qu'avait trouvé Erlenmeyer, soit 200-202°.

Enfin E. Fourneau, en faisant agir la méthylamine, la diméthylamine, la diéthylamine, sur l'acide phénylchlorolactique ou sur son ester éthylique, a obtenu, soit des amides aminés, soit des amides, soit des esters auxquels il a attribué la constitution des dérivés de la phénylsérine, ayant donc leur fonction aminée dans la position 2 par rapport au phényle.

Les recherches d'Oesterlin et les nôtres nous permettent de ranger désormais les dérivés de E. Fourneau dans la série de la phényl-isosérine. Et ainsi les amines grasses ne se comportent pas autrement que l'ammoniac.

Il ressort de l'étude bibliographique que nous avons faite que l'on considère actuellement tous les acides oxy-aminés dérivant

(*) ERLENMEYER a également décrit des acides phénylarylamino-lactiques (acides phényl-phénétidinolactique, phényl-hydrazinolactique, phényl-anilino-lactique) doués de pouvoir rotatoire, obtenus en traitant le phénylglycidate de sodium optiquement actif par des arylamines.

(*) Il est possible qu'Erlenmeyer ait eu entre les mains deux phényl-isosérines impures; les points de fusion observés par lui : 221° et 241° répondent à des mélanges des deux acides obtenus par Oesterlin et par nous (275° et 232°).

des acides phénylbromo- et chlorolactiques, phénylglycidiques, ou de leurs éthers avec l'ammoniac et les amines aliphatiques ou aromatiques, comme des phénylisosérines. Sauf pour un seul d'entre eux, le plus simple cependant, aucune preuve n'a été faite de leur constitution. Nos propres investigations nous montrent qu'en réalité l'action de l'ammoniac et des amines *grasses* sur l'acide phénylglycidique, l'acide phénylchlorolactique et leurs esters, donne bien des phénylisosérines, mais que l'action des *amines aromatiques* telles que l'aniline, fournit des dérivés de la phénylsérine, ce qui avait échappé aux auteurs cités.

En résumé, on connaît d'une manière certaine l'une des phénylisosérines fondant à 230°, très probablement l'autre phénylisosérine fondant à 280° et la phénylsérine fondant à 198-200°. Les phénylisosérines d'Erlenmeyer (F. 220° et 240°) sont vraisemblablement impures. Une autre phénylsérine d'Erlenmeyer, fondant à 189-190°, n'a pas été retrouvée ultérieurement.

II

Dans une communication récente (4), nous avons montré que la préparation d'amines glycidiques, par réaction de l'ammoniac sur les esters glycidiques, exige, pour que les rendements soient convenables, une forte concentration d'ammoniac et un temps assez long. D'autre part, la préparation d'amides substitués par action des amines sur les esters glycidiques ne se fait que dans des cas rares; elle demande parfois plusieurs semaines pour fournir des rendements peu satisfaisants.

Il en est tout autrement de l'ester phénylglycidique. Mis en présence d'ammoniac à basse température (0° à 4°), il donne quantitativement, en moins d'une demi-heure, l'amide phénylglycidique cherché. Cet amide est neutre au tournesol. Chauffé avec de la soude il dégage de l'ammoniac et la solution, acidifiée, chauffée, fournit l'aldéhyde phénylacétique.

Si on prolonge le contact de l'ester phénylglycidique avec l'ammoniac pendant quelques jours, la fonction oxyde d'éthylène réagit à son tour et on obtient un produit basique qui est l'amide de la phénylisosérine, c'est-à-dire de l'acide phényl-1-amino-1-hydroxy-2-propionique.

De même qu'avec l'ammoniac, l'ester phénylglycidique réagit plus rapidement avec les amines que les esters de la série grasse. La méthylamine, la diméthylamine, la benzyllamine, la pipéridine se comportent toutefois un peu différemment suivant que la fonction aminée est secondaire ou tertiaire. La méthylamine et la benzyllamine agissent en deux temps, comme l'ammoniac; la diméthylamine et la pipéridine, par contre, agissent simultanément sur les deux fonctions éther-sel et oxyde d'éthylène. Chose curieuse, la diéthylamine est sans action, du moins dans les conditions où nous nous sommes placés pour les autres amines. Ce fait est assez surprenant car, d'une part, la diéthylamine, d'après M. Fourneau (5), donne, avec l'ester phénylchlorolactique, une amide-amine, tout

aussi facilement que la diméthylamine; et, d'autre part, il est admis par tout le monde actuellement que l'action d'une amine sur une chlorhydrine est précédée par l'enlèvement d'une molécule d'acide halogéné avec formation d'oxyde d'éthylène. Si tel est le cas, on ne comprend vraiment pas pourquoi la diéthylamine n'agit pas sur l'oxyde d'éthylène isolé, tandis qu'elle se comporte normalement avec l'ester phénylchlorolactique lequel, cependant, donne intermédiairement de l'oxyde d'éthylène.

Comme certaines amines fournissent d'abord des amides, la fonction oxyde d'éthylène restant inattaquée, il est possible de préparer des amides-amides possédant deux groupements aminés différents en mettant en présence de la fonction oxyde d'éthylène, une amine autre que celle que l'on avait fait agir sur la fonction éther-sel.

Voici quelques exemples de réactions de l'ammoniac et de quelques amines aliphatiques avec l'ester phénylglycidique :

Amide de l'acide phénylépoxypropionique $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}.\text{CH}.\text{CO}.\text{NH}_2$.

— Ester phénylglycidique : 5 g. Ammoniacque (sol. aqueuse à 22° B°) : 25 cm³. Alcool = 50 cm³. Saturer la solution par un courant d'ammoniac gazeux qu'on arrête après 10 minutes. Chasser l'ammoniac dans le vide. La plus grande partie de l'amide cristallise. On l'essore et on le fait recristalliser dans l'eau. P. F. = 148°.

Amide de l'acide phényl-1-amino-1-hydroxy-2-propionique. — Pour préparer cette amine-amide il suffit de laisser reposer pendant une semaine la solution ammoniacale ci-dessous. On obtient une substance qui, recristallisée dans l'eau, fond à 198°. Elle est franchement alcaline au tournesol en solution aqueuse.

Phénylisosérines (deux isomères) (acide phényl-1-amino-1-hydroxy-2-propionique). On chauffe l'amine-amide (30 g.) avec 53 g. de baryte (8 H₂O) et 300 cm³ d'eau, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac ait pris fin, ce qui demande environ 8 heures. La baryte est ensuite précipitée quantitativement par l'acide sulfurique. On filtre à chaud et on laisse refroidir. L'aminosacide fond à 275-280°. Les eaux-mères sont évaporées et le résidu est recristallisé dans une solution hydroalcoolique à 70 0/0. Après une ou deux recristallisations dans l'alcool à 80 0/0 on isole un nouvel acide qui est aussi une phénylisosérine P. F. 230-232°. On obtient ainsi deux acides isomères, l'un en petite quantité à point de fusion élevé, très peu soluble dans l'eau; le second en plus grande quantité fondant plus bas, très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool (*). [Voir plus loin Oesterlin (5)].

La préparation de l'acide diméthylaminophényl-lactique se fait de la même façon en abandonnant l'ester phénylglycidique pendant 4 jours avec 3 mol. de diméthylamine en solution benzénique à 33 0/0. Le diméthylamide de l'acide diméthylaminophényllactique ainsi que l'acide correspondant, fondent respectivement à 148° et

(*) Il faut admettre que c'est le traitement de l'amide-amine par la baryte qui donne les deux acides isomères. On sait que l'éphédrine est aisément transformée en pseudo-éphédrine par les acides, et *vice versa*.

146°. Ces deux corps ont déjà été préparés par M. Fourneau, en partant de l'ester phénylchlorolactique (5).

Benzylamide de l'acide phénylglycidique. On abandonne pendant une nuit à la température de 4° : 1 mol. d'ester phénylglycidique et 1 mol. de benzylamine. L'amide est recristallisé dans l'alcool absolu. Il est peu soluble dans l'eau ; sa solution est neutre. Il fond à 128°. Il se dissout peu à peu dans l'acide chlorhydrique.

Benzylamide de l'acide phényl-1-benzylamino-1-hydroxy-2-propionique. — 1 mol. d'ester phénylglycidique est chauffée au bain-marie avec 2 mol. de benzylamine. La réaction est complète en 45 minutes. P. F. = 160°, après recristallisation dans l'alcool. Dans le cas de la benzylamine on n'observe pas la formation d'un isomère comme dans le cas de l'ammoniaque.

Amide de l'acide phényl-1-benzylamino-1-hydroxy-2-propionique. — On chauffe, à l'ébullition pendant deux heures, 10 g. d'amide phénylglycidique (préparé avec l'ammoniaque), 8,2 g. de benzylamine et 75 cm³ d'alcool absolu. Par refroidissement on obtient 12 g. de cristaux, peu soluble dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique, qui recristallisés dans l'alcool (1 g. dans 100 cm³ d'alcool à 50 0/0) fondent à 180°.

Acide phényl-benzylamino-lactique. — Préparé par condensation de la benzylamine avec le phénylglycidate de potassium. L'acide est peu soluble dans l'eau et l'alcool. Recristallisé dans l'eau il perd 1 mol. d'eau de cristallisation entre 125 et 130° et fond en se décomposant à 167-168°. Le sel de cuivre est bleu clair, insoluble dans l'eau, le chloroforme et l'acétate d'éthyle.

Amide pipéridinique de l'acide phényl-pipéridino-lactique. — Préparé par condensation de 2 mol. de pipéridine avec 1 mol. d'ester phénylglycidique. Très peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone. Recristallisé dans l'alcool à 60 0/0, P. F. = 143°. L'acide libre, décrit par Erlenmeyer (1 bis) fond à 255° ; l'acide droit, 256°.

Action des amines aromatiques sur l'ester phénylglycidique. — Tandis que vis-à-vis des amines grasses ou de l'ammoniaque c'est la fonction éther-sel qui est la plus sensible, dans le cas des amines aromatiques l'ester phénylglycidique ne réagit que par sa fonction oxyde d'éthylène. Le produit de la réaction est donc l'éther-sel de l'acide oxyaminé à fonction aromatique. La condensation se fait très facilement. On chauffe l'ester phénylglycidique : 150 g. avec 110 g. d'aniline et 250 cm³ d'alcool. Après 5 heures d'ébullition on chasse l'alcool et on distille l'excès d'aniline. La base est distillée dans le vide sous 2,5 mm. : elle bout à 206-209°. Les rendements atteignent 150 g.

L'ester phényl-anilino-lactique est un liquide jaune, très visqueux qui se prend lentement en une masse cristalline. Il est recristallisé dans l'alcool à 50 0/0 et dans le benzène. P. F. = 73-75°. Soluble dans l'acide chlorhydrique. L'acide correspondant décrit par Erlenmeyer comme dérivé de la phényl-isosérine, fond à 158° ; l'isomère gauche à 187° (1 bis).

L'amide correspondant, qui s'obtient dans des conditions identiques en chauffant l'aniline et l'amide de l'acide phénylglycidique, fond à 206°. Il est peu soluble dans l'alcool et l'acétone. Le méthyl-

amide correspondant fond à 183°. Il est plus soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone.

Un certain nombre d'autres dérivés de l'acide phényllactique et des amines aromatiques ont été préparés, en particulier l'*acide phényl-o-toluidinolactique* qui est visqueux et n'a pu être recristallisé mais dont le sel de sodium, par contre, cristallise très bien dans l'alcool.

L'*acide phényl-m-toluidinolactique*, recristallisé dans l'alcool à 80 0/0, fond à 212-213°.

L'*acide p-toluidinolactique* fond à 216-217°.

L'*acide phényl-phénétidino-lactique*, déjà décrit par Erlenmeyer (1 bis) fond à 187-188°.

Acide phényl-o-anisido-lactique. Cet acide est visqueux. Son sel de sodium est bien cristallisé.

Acide phényl-p-anisidinolactique, F. 216-217°.

Acide phényl-p-carboxyphénylamino-lactique préparé par condensation de l'anesthésine avec l'ester phénylglycidique et saponification des deux fonctions esters. Il fond au-dessus de 240°. Le sel de sodium (disodique) est insoluble dans l'alcool.

Acide phényl-p-acétylaminoanilino-lactique a été préparé seulement sous forme de son sel de sodium. Ce dernier cristallise dans l'eau. Il est jaune brun. La désacétylation donne l'acide phényl-*p*-aminoanilinolactique qui s'altère très rapidement à l'air en noircissant.

Acide phényl-a-naphtylamino-lactique. S'altère rapidement à l'air. Son sel de sodium, recristallisé dans l'alcool, est rose. L'amide fond à 126°.

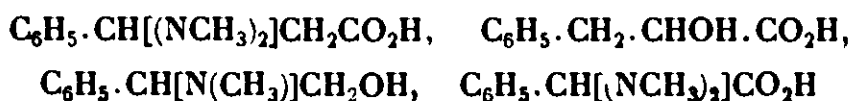
L'amide de l'*acide phényl-b-naphtylaminolactique* est extrêmement peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone. Il cristallise en flocons roses. F. = 204°.

Acide phényl-méthylanilino-lactique. Cet acide est visqueux et n'a pas pu être recristallisé. L'amide, recristallisé dans une solution hydroalcoolique à 70 0/0 fond à 171-172°. Le sel de potassium cristallise bien dans l'alcool absolu.

Acide phényl-méthoxy-β-quinoléino-amino-8-lactique. Précipité par l'acide acétique de la solution aqueuse de son sel de sodium, cet acide se décompose entre 120 et 130°. Il est jaune foncé ainsi que son sel de sodium qui cristallise bien dans l'alcool absolu.

III

Pour établir la constitution des acides phénylaminolactiques on a choisi entre plusieurs méthodes qui se ramènent à éliminer une des trois fonctions : amine, alcool ou acide, de façon à obtenir, avec les produits étudiés, des combinaisons plus simples : oxyacide, aminoacide ou aminoalcool, dont la formule est connue :



1° *Oxydation des acides diméthylaminophényllactique et anilino-phényllactique.* — On a vu qu'en oxydant la phénylisosérine par le permanganate de potassium en solution acide, Oesterlin a isolé, comme produit de dégradation, l'acide phénylaminoacétique. En oxydant la phénylsérine il obtint le benzaldéhyde et l'ammoniac. En effectuant l'oxydation sur l'acide phénylanilinolactique et sur l'acide phényl-diméthylaminolactique, nous n'avons abouti qu'au benzaldéhyde ou à l'acide benzoïque sans pouvoir, quelles que fussent les conditions, isoler un acide aminé. On observe naturellement des différences dans la marche de l'oxydation suivant qu'on s'adresse à l'un ou à l'autre des acides, mais le résultat final est le même.

Par conséquent, on ne peut rien tirer de l'oxydation puisque les dérivés de la phényl-sérine et de la phényl-isosérine conduisent tous au benzaldéhyde ou à l'acide benzoïque. La fonction aminée a été retrouvée à l'état de diméthylamine dans le cas de l'acide phényl-diméthylaminolactique, tandis que, dans le cas de l'acide phényl-anilinolactique non seulement l'oxydation détruit la molécule d'aniline, mais le benzaldéhyde ne se retrouve pas à l'état de liberté parmi les produits de la dégradation. On isole un résidu visqueux qui, traité par l'acide chlorhydrique, dégage le benzaldéhyde. Un phénomène analogue a été décrit par Schmidt qui, en oxydant de l'éphédrine par le ferricyanure de potassium en solution alcaline, a obtenu un produit de condensation du benzaldéhyde formé pendant l'oxydation avec une partie de l'éphédrine non encore oxydée.

L'oxydation a été faite, soit par le permanganate en solution dans l'acide sulfurique, soit en milieu acétonique, soit par le ferricyanure de potassium, et enfin par le bichromate de potassium (*).

2° *Essai d'élimination de la fonction alcoolique.* — La fonction alcoolique des deux acides phényldiméthylaminolactique et phénylanilinolactique étant secondaire, leur élimination devrait pouvoir se faire par chloruration, puis substitution du chlore par l'hydrogène par voie catalytique. On devrait donc obtenir des amino-acides dépourvus de fonction alcoolique ayant la fonction aminée dans la position 1 par rapport au phényle dans le cas des phényl-isosérines, et en 2 dans le cas des phénylsérines.



Le dérivé de l'aniline, par exemple, devrait conduire, soit à l'acide phényl-1-anilino-2-propionique, qui est connu, soit à l'acide phényl-4-anilino-1-propionique, qui ne l'était pas encore et que nous avons préparé par condensation de l'aniline avec l'acide bromhydrocinnamique.

(*) Les détails n'offrant rien de particulier, on les trouvera dans la thèse de doctorat (12).

Quant à l'acide phényldiméthylamino-2-propionique, il a été préparé par M^{me} de Lestrangé et M^{lle} Lévy (7) ainsi que par Karrer (8) et par Oesterlin (9).

L'acide phényldiméthylamino-1-propionique, a été déjà décrit par Winterstein (10).

Afin d'éviter les complications résultant de la chloruration simultanée de la fonction acide et de la fonction alcoolique des acides que nous voulions étudier, nous nous sommes adressés au diméthylamide des deux acides. En employant la méthode de Darzens qui consiste, comme on le sait, à traiter l'alcool à chlorer par le chlorure de thionyle en présence d'une amine (dans notre cas la fonction aminée de la molécule remplissait cet office) puis à chauffer pour dégager l'acide sulfureux, nous avons obtenu un produit chloré répondant à la formule :



Le dosage de chlore donne en effet les chiffres suivants :

Calculé pour Cl du chlorhydrate 12,18 0/0, trouvé 12,14 0/0. Calculé pour Cl total, 24,37 0/0, trouvé 24,05 0/0.

Le chlorhydrate fond à 174-176° en se colorant en rouge. Traité par l'hydrogène en présence de chlorure de palladium en solution aqueuse, le dérivé chloré est complètement réduit et l'hydrogène enlève, non seulement le chlore, mais également la diméthylamine et sature la double liaison qui se forme par l'élimination des fonctions chlorée et aminée. Finalement on obtient l'amide de l'acide phénylpropionique. L'amide, saponifié par la soude, fournit un acide qui, purifié, fond à 47° qui est le point de fusion de l'acide phénylpropionique. La chloruration suivie d'hydrogénation, ne peut donc pas donner d'indication sur la place des fonctions alcoolique et aminée puisque le produit final de la réaction est toujours le même. Notons, en passant, que la désamination si facile pourrait sans doute être étendue à d'autres exemples.

Nous avons enfin essayé d'enlever la fonction aminée.

*Réduction de l'acide phényldiméthylaminolactique
par le palladium en présence de tétraline.*

On dissout 1 g. d'acide phényl-diméthylaminolactique dans 65 g. de tétraline purifiée et bien sèche et on ajoute 20 cg. de noir de palladium préparé d'après la méthode de Willstätter (11). On porte à l'ébullition et on chauffe pendant 2 heures. Il se dégage très rapidement une forte odeur de diméthylamine. On filtre la solution encore chaude et on la traite par du carbonate de sodium. On obtient finalement un acide qui après recristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole fond à 97°. C'est l'acide phényl-1-hydroxy-2-propionique (F. = 97°,5) $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$. Le mélange, avec un acide préparé par une autre méthode, fond à 97°.

On peut remplacer la tétraline par le cyclohexanol, mais le rendement est un peu moins bon.

*Réduction de l'acide phényl-anilinolactique par le palladium
et la tétraline.*

On opère comme dans le cas précédent et on isole, par sublimation dans le vide de 0,5 mm., un acide que nous avons identifié avec l'acide phényl-1-hydroxy-1-propionique.

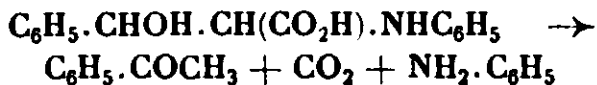
*Distillation des acides phényldiméthylaminolactique
et phénylanilinolactique.*

Dans l'espoir d'obtenir un des deux phényl-diméthylaminoéthanol par simple départ d'acide carbonique, nous avons distillé lentement, sous la pression de 32 mm., chacun des acides. Avec le premier de ces acides, la décomposition commence vers 180° et les gaz recueillis dans la solution de baryte précipitent du carbonate de baryum. A 205° la décomposition est assez brusque. Un liquide jaune distille lentement, tandis qu'un produit solide se sublime en petite quantité dans les parties supérieures du ballon. On observe en même temps un abondant précipité de carbonate de baryum.

Le ballon où se fait la distillation contient un liquide à odeur caractéristique d'aldéhyde phénylacétique. Le liquide est traité par l'éther. Ce dernier, est secoué avec 10 cm³ d'acide sulfurique N/10; la solution étherée est agitée avec du bisulfite de sodium. Il se forme un abondant précipité cristallin. La combinaison bisulfite est lavée à l'éther et recristallisée dans de l'alcool à 70 0/0, puis elle est décomposée par du carbonate de sodium. L'aldéhyde libéré est repris à l'éther. Après évaporation de l'éther le résidu est dissous dans un peu d'alcool et traité par une solution de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. La semicarbazone obtenue est recristallisée dans l'alcool; elle fond à 151°. Le mélange avec la semicarbazone de l'aldéhyde phénylacétique fond également à 151°. Comme base on obtient de la diméthylamine.

Quant au produit solide qui sublime pendant la distillation il est en trop petite quantité pour pouvoir être étudié; il est toutefois soluble dans les acides et n'est précipité de la solution acide que par de la soude très concentrée. C'est donc une base assez soluble dans l'eau.

La distillation sèche de l'acide phénylanilinolactique suit une marche identique à la précédente. La décomposition se fait vers 167° sous une pression de 57 mm. La température est lentement poussée jusqu'à 220°. On obtient finalement la semicarbazone de l'acétophénone. P. F. = 197° :



Quant à la partie basique distillée, elle est constituée par de l'aniline qu'on a caractérisée sous la forme de benzanilide P. F. = 161°.

Par conséquent, dans aucun des deux cas, nous n'avons obtenu trace d'un dérivé de phénylaminoéthanol.

Distillation de la phénylsérine. P. F. = 195-196°. — La distillation de la phénylsérine donne, parmi d'autres produits, du benzaldéhyde. La formation de benzaldéhyde n'a rien de surprenant puisque la phénylsérine n'est qu'un produit d'addition de cet aldéhyde avec le glycolle :



La décomposition est par conséquent beaucoup plus avancée qu'avec l'acide phénylanilinolactique qui est cependant, lui aussi, un dérivé de la phénylsérine.

En résumé, l'action de l'ammoniac et des amines sur l'ester phényglycidique fournit la phényl-isosérine et les phényl-isosérines alcoylées à l'azote. L'action des bases aromatiques fournit les dérivés de la phénylsérine.

La constitution des phényl-isosérines et des phénylsérines est démontrée de deux manières :

1° Par réduction par le palladium en présence de tétraline, ce qui détache la fonction aminée tout en laissant les deux autres fonctions intactes. De cette manière on obtient, avec les phénylsérines, l'acide phényl-1-hydroxy-1-propionique, et, avec les phényl-isosérines, l'acide phényl-1-hydroxy-2-propionique.

2° Par distillation sèche, on obtient le phénylacétaldéhyde avec les phényl-isosérines, la propiophénone avec la phényl-N-arylsérines. Par contre la phénylsérine elle-même donne du benzaldéhyde.

APPENDICE.

Préparation de l'acide phényl-1-anilino-1-propionique.

1° *Fixation de l'acide bromhydrique sur l'acide cinnamique.* — On chauffe dans un tube scellé, pendant une demi-heure à 100° une solution de 30 g. d'acide cinnamique dans 45 cm³ d'acide acétique saturé à froid de gaz bromhydrique. L'acide bromé cristallise pendant le refroidissement. Recristallisé dans le sulfure de carbone il fond à 137°. Rendement 30 g.

2° *Condensation de l'acide b-bromo-b-phénylpropionique avec l'aniline.* — Acide phényl-1-bromo-1-propionique : 10 g. (P. M. 229); aniline fraîchement distillée : 6 g. (exès 200/0). Dissoudre l'acide dans l'alcool absolu (éviter l'eau qui décompose). Ajouter l'aniline et chauffer une heure au bain-marie. Verser dans l'eau, dissoudre l'excès d'aniline par un peu d'acide acétique. L'acide anilino-phénylpropionique précipite sous la forme d'une huile épaisse. Décanter puis triturer l'acide avec de la lessive de soude et essorer le sel de sodium. On recristallise dans l'eau puis on décompose par l'acide acétique. L'acide phényl-anilinopropionique se présente cette fois sous la forme d'une masse spongieuse que l'on recristallise facilement dans l'alcool à 50 0/0.

Petites plaques hexagonales, solubles dans les acides et les bases. P. F. = 134°. Le mélange avec l'acide cinnamique fond à 108°. Dosage alcalimétrique effectué en solution alcoolique à 96 0/0 (phénolphtaléine). Calculé pour 1 g. 41 cm³ HONa N/10. Trouvé : 41,1 cm³. Le sel de cuivre est vert clair ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme et l'éther acétique.

BIBLIOGRAPHIE

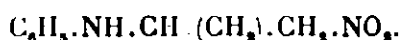
- (1) E. ERLÉNMEYER, *Ann. Lieb.*, 1892, 271, 157.
- (1 bis) E. ERLÉNMEYER, *Ber.*, 1906, 39, 792.
- (2) E. ERLÉNMEYER, *Ann. Lieb.*, 1894, 284, 36.
- (3) N. O. FORSTER, K. A. N. RAO, *Soc.*, 1926, 129, 1947.
- (4) E. FOURNEAU, J. R. BILLETER, *Bull.* (5), 1939, 6, 000.
- (5) E. FOURNEAU, *Bull.* (4), 1909, 5, 236.
- (6) OESTERLIN, *Metallbörse*, 5 juin 1929.
- (7) M^{me} DE LESTRANGE, M^{me} J. LÉVY, *Bull. Soc. Pharm.*, 1929, 36, 462.
- (8) P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 1921, 4, 95.
- (9) OESTERLIN, *Z. Physiol. Chem.*, 1916, 170, 186.
- (10) WINTERSTEIN, *Z. Physiol. Chem.*, 1923, 128, 214.
- (11) R. WILLSTÄTTER, E. WALDSCHMIDT, *Ber.*, 1921, 54, 123.
- (12) J. R. BILLETER. L'action de l'ammoniac et des amines sur les esters glycidiques (Thèse de Doctorat, Université de Paris, 1935).

(Laboratoire de chimie thérapeutique
de l'Institut Pasteur. Paris.)

**N° 55. — Préparation du phénylamino-2-amino-3-propane
(phénylpropylènediamine) C₆H₅.NH.CH(CH₃).CH₂.NH₂;
par Jean-Pierre FOURNEAU.**

(2.8.1939.)

La phénylisopropylènediamine C₆H₅.NH.CH(CH₃).CH₂.NH₂ se prépare en saponifiant l'amide benzoïque correspondant déjà obtenu par Gabriel. C'est une base liquide, soluble dans l'eau, bouillant à 150° sous 29 mm., donnant un monochlorhydrate fondant à 166°; un dichlorhydrate fondant à 205-296°. La même base peut être également préparée en réduisant le phénylamino-nitropropane :



Au cours du travail on a eu l'occasion de faire agir le chlorure d'iode de propylène CH₃.I.CHCl.CH₃ sur la métatoluidine en vue de préparer la chloropropyltoluidine C₆H₄.(OCH₃).NH.CH₂.CHCl.CH₃ dont on aurait pu passer, par le phthalimide potassé à la diamine; mais la toluidine enlève à l'iodochloropropane du monochlorure d'iode en dégageant quantitativement du propène. Le monochlorure d'iode fournit, avec la toluidine, exclusivement du chlorhydrate de toluidine et, très probablement, de la toluidine iodée sur l'azote, très instable.

Dans une courte note parue récemment (1) les premiers résultats d'une étude sur l'action sympathomimétique de la phényléthylène

diamine et de ses dérivés ont été communiqués. Le type le plus simple de ces bases est la phényléthylènediamine elle-même $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$ qu'on obtient, en suivant les indications fournies par Gabriel (2), à côté du phénylamino-di-(amino-éthane).

Un certain nombre de dérivés de ces deux bases ont été signalés dans la note (1). Leurs préparation et propriétés physiques seront décrites prochainement. Nous rappellerons que l'action physiologique de ces phényléthylènediamines les rapproche de la phényléthylamine : $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$ en ce sens qu'elles provoquent une hypertension chez le chien chloralosé ainsi que d'autres phénomènes dont l'ensemble permet de les ranger parmi les sympathomimétiques imparfaits. Ces actions pharmacodynamiques, qui n'avaient pas été signalées jusqu'ici, nous ont incité à faire une étude aussi complète que possible de ces amines.

Le présent travail a pour objet tout simplement la préparation d'une des trois phénylpropylènediamines $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2\text{NH}_2$ qui offre un triple intérêt. Tout d'abord cette base peut exister sous deux formes actives sur la lumière polarisée. En second lieu, elle possède deux isomères :



et ce dernier peut également être dédoublé en ses composants actifs, ce qui fait en tout sept bases isomériques. Enfin, dans la série de la phényléthylènediamine, on sait que la présence d'un reste méthyle sur la chaîne latérale, non seulement augmente la durée de l'action mais y apporte des modifications importantes, en particulier la propriété d'agir par voie buccale.

La préparation du phénylamino-2-amino-3-propane présente certaines difficultés. Nous avons essayé plusieurs méthodes différentes dont l'une seulement donne de bons rendements.

1° Nous avons traité l'aniline par le chloriodopropane $\text{CH}_2\text{I}.\text{CHCl}.\text{CH}_3$ dans l'espoir que l'atome d'iode se détacherait pour donner l'iodhydrate d'aniline et que le reste $-\text{CH}_2.\text{CHCl}.\text{CH}_3$ se fixerait sur une seconde molécule d'aniline, ce qui conduirait par conséquent à la réaction suivante : $2\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{I}.\text{CHCl}.\text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2.\text{HI} + \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CHCl}.\text{CH}_3$. On obtiendrait ainsi la chloro-isopropylaniline sur laquelle il suffirait de faire agir le phthalimide potassé ou l'ammoniaque. Or cette réaction n'a pas suivi le cours prévu.

2° Nous avons essayé de préparer le bromopropylphthalimide en traitant par le phthalimide potassé le bromure de propylène. C'est en effet par une réaction analogue qu'on arrive à la phényléthylènediamine. Or, malgré les variations apportées à la réaction classique de Gabriel, on n'obtient pas la moindre trace du dérivé phthalimidé.

3° La réduction de la nitropropane aniline nous a conduit au résultat cherché mais avec de mauvais rendements.

4° La quatrième méthode donne des rendements suffisants et même bons. Elle avait été en partie réalisée par Gabriel (3). Elle consiste à traiter l'aniline par l'amide benzoïque de l'aminobromopropane $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CHBr}.\text{CH}_3$ puis à saponifier le produit

de condensation. Cette saponification n'avait pas été faite par Gabriel, aussi la phényl-isopropylènediamine libre n'était-elle pas encore connue.

Action du chloriodopropane sur la m-toluidine ().*

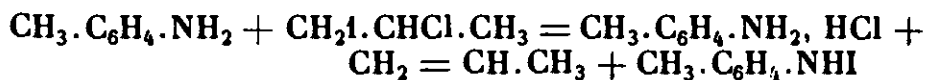
Le chloriodopropane : $\text{CH}_2\text{I}.\text{CHCl}.\text{CH}_3$ est préparé en faisant passer un courant de propylène [Fourneau, Puyal (4)] dans une solution aqueuse concentrée stabilisée de monochlorure d'iode [Fourneau, Donard (5)]. Il bout à 42° sous 11 mm. Traité par le phtalimide potassé dans les mêmes conditions que le bromure d'éthylène il ne fournit pas trace de chloropropylimide.

Traité par la toluidine à froid, dans l'espoir d'arriver ainsi à la chloro-isopropyltoluidine, suivant la formule : $\text{C}_6\text{H}_4.(\text{CH}_3).\text{NH}_2 + \text{ICH}_2.\text{CHCl}.\text{CH}_3 = \text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CHCl}.\text{CH}_3$ il donne quantitativement du propène,

Dans un ballon muni d'un tube amenant de l'anhydride carbonique et d'un réfrigérant descendant conduisant, par un tube, dans la quantité calculée de brome placé sous une couche d'eau, on introduit 43 g. de *m*-toluidine et 41 g. de chloriodopropane. On fait passer un lent courant d'acide carbonique et on agite de temps en temps le ballon. Après 48 h. on arrête le courant de CO_2 . Le brome est presque entièrement décoloré et transformé pour ainsi dire quantitativement en dibromopropane. La toluidine, par conséquent, a tout simplement — et cela à froid — enlevé le chlorure d'iode. Le ballon est rempli par une masse cristalline foncée qu'on lave tout d'abord avec de l'éther anhydre. Le précipité cristallin est imprégné d'une certaine quantité d'une huile noire qu'on enlève avec du chloroforme. Les cristaux sont constitués exclusivement par du *chlorhydrate* de toluidine.

La solution étherée est additionnée d'acide chlorhydrique étendu au quart qui précipite une huile noire. La solution acide est décolorée avec du noir animal et abandonnée à elle-même pendant deux à trois jours. La solution se colore peu à peu et au bout de quelque temps des cristaux presque noirs se déposent contenant beaucoup d'iode. La solution décolorée encore une fois par le noir animal est évaporée dans le vide à basse température ; elle abandonne un précipité visqueux, épais, très foncé, lequel contient beaucoup d'iode.

En résumé, la réaction du chloriodopropane avec la toluidine se passe très probablement de la manière suivante :



L'iodoaniline non encore décrite et qui se fait très certainement dans cette réaction est sans doute très instable.

Nous avons l'intention d'étudier cette réaction de près et de l'étendre à d'autres chloriodoparaffines.

(*) Nous avons pris la toluidine au lieu de l'aniline parce que d'habitude les alcoylations se font mieux avec la toluidine.

Nous décrirons maintenant les deux méthodes qui seules jusqu'ici nous ont permis d'obtenir la phénylisopropylènediamine.

Première méthode.

On obtient le bromhydrate de la bromopropylamine en suivant les indications de Hirsch (6).

Bromo-isopropylbenzamide [Gabriel (7), Uedinck (8)]. Gabriel emploie la soude mais il est préférable d'opérer en présence de carbonate de sodium à une température voisine de 0°. On dissout 50 g. de bromhydrate de bromo-isopropylamine dans 300 cm³ d'eau. On refroidit dans un mélange de glace et de sel et on ajoute, par petites fractions et alternativement : 35 g. de chlorure de benzoyle et 35 g. de carbonate de sodium anhydre en agitant vivement et en opérant aussi rapidement que possible. L'amide se prend en masse. On l'extrait avec de l'éther; on sèche rapidement ce dernier et on évapore aussitôt que possible. Toute cette opération doit être menée très rapidement.

On obtient dans cette réaction plusieurs substances. D'abord le bromoisopropylbenzamide qu'on fait recristalliser dans le benzène et qui fond à 78°. Les rendements sont d'environ 30 g. Puis un produit soluble dans l'eau (P. F. = 120° après recristallisation dans la méthyleétone), [qui est le bromhydrate de la benzoylhydroxypropylamine dont la formation est déjà signalée dans les mémoires cités. Enfin il se forme un produit soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, qui ne contient pas de brome et qui est tout simplement l'amide de l'aminopropanol.

Dans certaines opérations où on a laissé se prolonger le contact en solution avec de l'éther aqueux, le rendement en amide a été très faible et on a obtenu une grande proportion du bromhydrate de benzoyloxypropylamine : $C_6H_5.CO_2.CH(CH_3)CH_2NH_2.HBr$.

Amide benzolique de la phénylpropylènediamine :

$C_6H_5.NH.CH(CH_3).CH_2.NH.COC_6H_5$. — Ce produit a déjà été préparé par Gabriel (3). On chauffe au bain-marie bouillant pendant une heure 18,6 g. d'aniline et 24,2 g. de bromopropylbenzamide. Des cristaux de bromhydrate d'aniline se déposent. On traite le mélange par l'eau et l'éther. La solution étherée est épuisée par l'acide chlorhydrique étendu. La solution acide est alcalinisée. Extraire à l'éther; sécher; évaporer le résidu. Ce dernier est traité par l'éther, qui cette fois ne le dissout plus, et dans lequel il se solidifie. On le lave plusieurs fois à l'éther et on le fait recristalliser dans le tétrachlorure de carbone.

Phénylamino-2-amino-propane. (Phényl-isopropylènediamine). Le benzoylé précédent (18 g.) est chauffé à l'ébullition à reflux pendant 2 heures, avec 300 cm³ d'acide chlorhydrique à 20,3 0/0 ($d = 1,10$). Par refroidissement une partie de l'acide benzoïque se dépose. On filtre et on extrait la solution avec de l'éther. La solution aqueuse est évaporée à sec dans le vide. Le résidu est recris-

tallisé dans l'alcool absolu dans lequel il est peu soluble (environ 1 0/0 à froid), P. F. = 205-206°.

Dosage de Cl Calculé pour $C_9H_{10}N_2Cl_2$ 31,6 Trouvé Cl 31,8 et 31,4.

La base libre est obtenue en dissolvant le chlorhydrate dans très peu d'eau et en ajoutant, à la solution, du carbonate de soude anhydre en assez grand excès. On extrait le mélange avec du chloroforme. La base bout à 150° sous 29 mm.

0,141 g. de cette base ont été neutralisés par 9,4 cm³ d'acide chlorhydrique N/10 (en présence de tournesol). On évapore à sec et on obtient ainsi le monochlorhydrate qu'on dissout dans très peu d'alcool et qu'on précipite par un excès d'éther ajouté peu à peu. P. F. = 166°.

Le picrate, recristallisé dans l'eau en présence d'un peu d'alcool, se présente sous la forme de volumineux rhomboèdres fondant à 157°.

Méthoxyphényl-isopropylène-diamine. Cette substance est obtenue de la même manière que la phénylpropylènediamine en traitant la *p*-anisidine par le bromopropylbenzamide. L'amide benzoïque est recristallisé dans le tétrachlorure de carbone et fond à 115°. La coupure par l'acide chlorhydrique fournit un chlorhydrate qui est recristallisé dans l'alcool butylique N et qui fond à 186°. Le dosage de chlore indique que c'est un dichlorhydrate.

Avec la *m*-anisidine, la réaction ne se fait pas exactement comme avec l'aniline et avec la *p*-anisidine et jusqu'ici nous n'avons pas pu obtenir le produit cristallisé.

Deuxième méthode.

On mélange à froid 30 g. de nitro-3-propanol-2 (préparé selon Henry (9) (*Bull. Ac. Roy. Belg.* [3], 1895, 29, 831), 22 g. de pyridine et 34 g. de chlorure de thionyle. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de SO₂. On refroidit et on traite par l'eau et l'éther; la couche étherée est décantée, lavée avec de l'acide chlorhydrique dilué puis avec de l'eau, et enfin avec une solution de carbonate de sodium étendue, en évitant tout excès. On sèche la solution étherée sur du sulfate de sodium, on chasse l'éther et on rectifie le résidu sous pression réduite. Le chloro-2-nitro-3-propane passe à 75° sous 15 mm. Hg.

On mélange à froid 80 g. de chloronitropropane et 120 g. d'aniline. Bientôt la masse se trouble et s'échauffe. On refroidit dans un courant d'eau. Le mélange se prend en masse.

Après refroidissement total, on extrait à l'éther, on sépare le chlorhydrate d'aniline formé et on chasse l'éther qui laisse un résidu huileux cristallisant après traitement par ClH concentré. On obtient ainsi le chlorhydrate de la nitroisopropylaniline qui, après recristallisation dans la méthyléthylcétone, fond à 141° C et duquel on peut régénérer la base libre par les alcalis.

10 g. de ω -nitroisopropylaniline sont dissous dans 50 cm³ d'acide formique à 85 0/0. On ajoute peu à peu, en refroidissant, 20 g. de

poudre de zinc cuivré. Lorsque la réaction est terminée, on filtre, alcalinise par de la potasse, en en ajoutant suffisamment pour redissoudre le précipité d'hydrate de zinc d'abord formé puis on sature par du carbonate de sodium anhydre, et on extrait à l'éther. La solution étherée abandonne par évaporation la phénylpropylène-diamine, identique au produit décrit précédemment.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) D. BOVET, M^{me} DE LESTRANGE, J. P. FOURNEAU, *C. R., Soc. Biol.*, 1939, 130, 1192.
- (2) GABRIEL, *Ber.*, 8000, 22, 2224; 0000, 38, 644.
- (3) GABRIEL, *Ber.*, 1895, 28, 2935.
- (4) E. FOURNEAU, PUYAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 31, 424.
- (5) E. FOURNEAU, DONARD, *Bull. Soc. Pharmacol.*, 1920 (Déc.), 27.
- (6) HIRSCH, *Ber.*, 1890, 23, 969.
- (7) GABRIEL, WEINER, *Ber.*, 1888, 21, 2675.
- (8) UEDINCK, *Ber.*, 0000, 32, 968.
- (9) HENRY, *Bull. Ac. Roy. Belg.* (3), 1895, 29, 834.

(Laboratoire de chimie thérapeutique,
Institut Pasteur, Paris.)

**N° 56. – Sur l'isolement et la composition chimique de la calliactine, pigment de l'Anémone de mer « *Sagartia parasitica* » (= *Calliactis effoeta*); par MM. Edgar LEDE-
RER, Georges TEISSIER et Charles HUTTNER.**

(20.8.1939.)

La calliactine, $C_{21}H_{30}O_5N_4$, présente plusieurs virages de couleur à différents pH ; elle passe du rouge orange en solution très acide au jaune brun, violet, bleu et finalement au rouge vineux en solution très alcaline. Le présent mémoire contient une description détaillée de ce pigment que nous avons obtenu à l'état cristallisé, ainsi que de deux de ses dérivés, la chloro-calliactine et la néo-calliactine; ce sont probablement des pigments pyrroliques.

Abeloos et Teissier (1926) ont décrit différents pigments de l'Anémone de mer *Sagartia parasitica* (= *Calliactis effoeta*). Le plus intéressant est le pigment de la colonne qui se présente sous forme de groupes de grains rouges dans la partie superficielle de la paroi et de groupes de grains violets dans les couches plus profondes. Ce pigment est un véritable indicateur de pH . Les acides le font passer du jaune brun au jaune d'or, puis à l'orange. Les alcalis le font passer du jaune au bleu, puis au violet et finalement au rouge. Ces virages de couleur sont indéfiniment réversibles.

Voici comment nous avons obtenu ce pigment à l'état cristallisé.

Préparation de la calliactine cristallisée. — On place les animaux frais (*) dans de l'acétone que l'on renouvelle deux ou trois fois après un contact de 12 à 24 heures. Le solvant se colore en brun. On évapore l'acétone dans le vide ou sur un bain-marie dans un courant de CO_2 . On épuise ensuite le résidu aqueux par l'éther éthylique qui ne dissout que les graisses et un pigment brun liposoluble. On agite ensuite plusieurs fois la phase aqueuse brun rouge avec de l'alcool butylique qui en extrait toute la calliactine. On lave l'alcool butylique à l'eau et l'évapore à un petit volume (30 cm³ pour 1 kg. d'animaux). Une partie du pigment précipite alors sous forme de flocons amorphes rouge brique. On précipite le reste du pigment par addition d'éther éthylique. Le précipité se dissout facilement dans l'alcool éthylique à 95 0/0 additionné de 5 0/0 d'acide acétique. On filtre et ajoute au filtrat rouge orange de l'ammoniaque à 20 0/0 goutte à goutte jusqu'au virage au bleu. Après quelques minutes, la calliactine cristallise. Rendement : 30 mg. à partir d'un kg. de *Sagartia*.

On recristallise le produit brut ainsi obtenu, en le dissolvant dans l'alcool contenant 5 0/0 d'acide acétique et en ajoutant de nouveau de l'ammoniaque jusqu'au virage au bleu. On obtient ainsi la calliactine sous forme de fines aiguilles bleu foncé, souvent groupées en rosettes (fig. 1) et ne fondant pas jusqu'à 300°. On obtient le même produit en précipitant le pigment par addition de KOH au lieu de NH_3 .

Propriétés physiques et chimiques.

La calliactine est un peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid (à peu près 1/20.000), plus soluble à chaud. Elle est insoluble dans l'éther éthylique, le chloroforme et l'éther acétique, même à chaud. Elle est facilement soluble dans les acides organiques dilués où elle prend une coloration orange. La calliactine forme un chlorhydrate cristallisant sous forme d'aiguilles orange, facilement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool. L'action de l'acide chlorhydrique concentré transforme la calliactine en chlorocalliactine (voir plus loin). La calliactine a probablement la formule $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$.

Analyses (**)	0/0 C	0/0 H	0/0 N
Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$	61,74	4,95	13,72
Trouvé	61,54	4,78	13,0
	61,73	5,09	14,07
	61,84	5,22	—
	62,13	5,28	—

Il n'y a pas de groupe méthoxyle.

Couleur, spectres d'absorption, fluorescence. — La calliactine pure, en solution $m/8000$ dans l'alcool éthylique à 50 0/0 est violette et a un pH de 7,6. C'est donc une base faible. Cette solution, sou-

(*) Nous remercions vivement M. le Professeur Pérez et MM. Drach et Manigault, des fréquents envois d'animaux de Roscoff et de leur hospitalité à la Station biologique de Roscoff.

(**) MM. Schwarzkopf, Paris et Furter, Bâle. Nous remercions la Société F. Hoffmann-La Roche d'avoir bien voulu faire faire quelques microanalyses par leur laboratoire de Bâle.

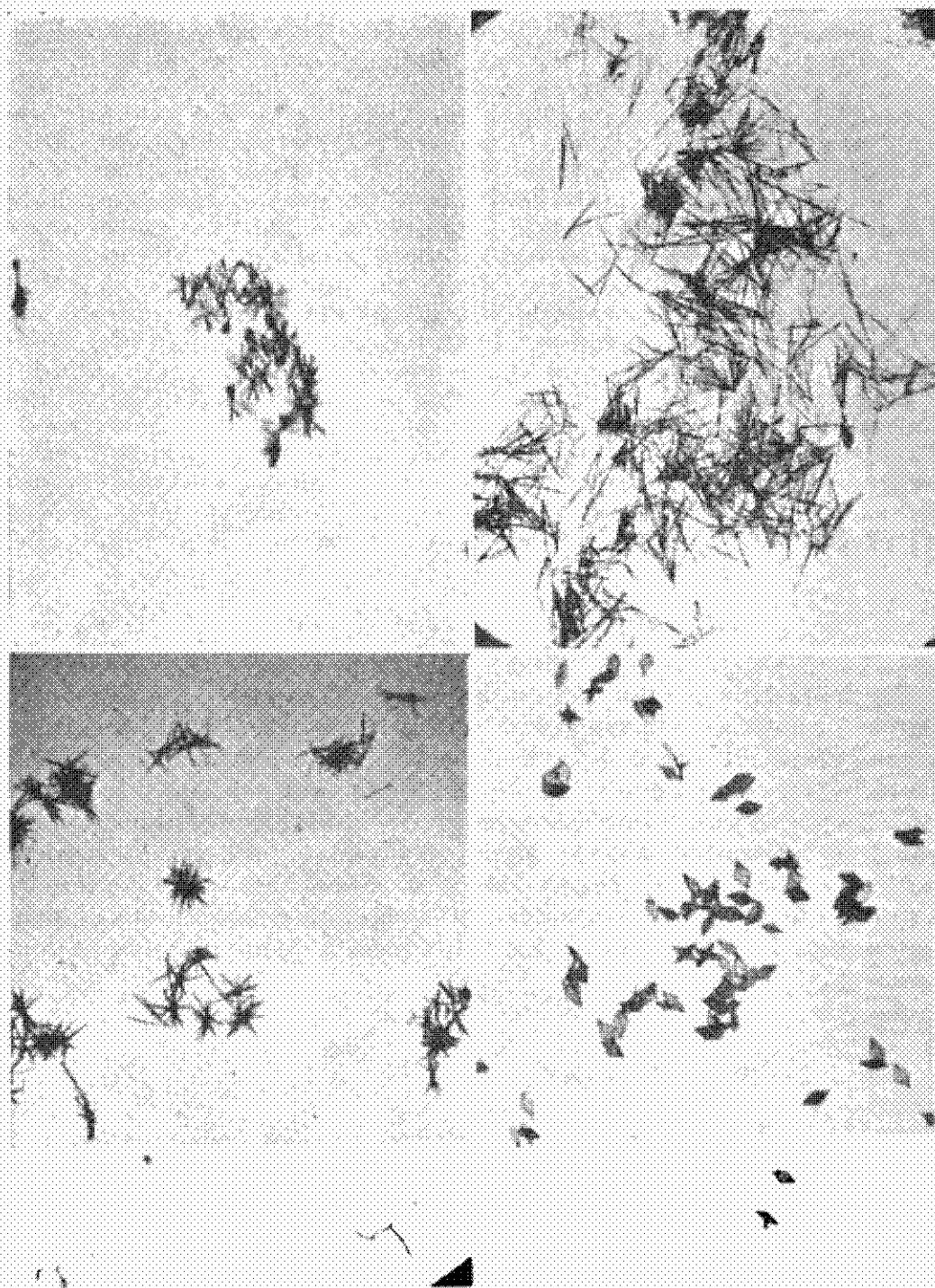


Fig. 1. — Calliactine. Cristaux bleu-violet.

Fig. 2. — Chloro-calliactine. Cristaux vert-foncés.

Fig. 3. — Néo-calliactine. Cristaux vert-jaunes.

Fig. 4. — Chlorhydrate de néo-calliactine. Cristaux rouges.

mise à un titrage potentiométrique (*) avec l'ClH $n/100$, montre les changements de couleur suivants :

p_H 7,1 bordeaux	6,9 rouge-foncé	6,2 brun-rouge
p_H 5,9 brun	5,2 jaune-orangé	4,5 jaune.

Dans ClH $5/n$ la solution prend une couleur orangée, en présence d' NH_3 elle est bleue (p_H 8-9), dans le HOK $n/25$ elle est rouge vineux, dans HOK $n-5$, rouge cerise (**). Ces solutions, alcalines, neutres ou acides, sont très stables, même à la lumière. La calliactine est aussi très résistante envers l'action des oxydants (H_2O_2 , MnO_4K , NO_3H).

Le spectre d'absorption d'une solution faiblement acide ne montre qu'une bande diffuse avec maximum vers $450\text{ m}\mu$.

Une solution aqueuse faiblement alcaline de calliactine a une seule bande très diffuse dans le visible, avec maximum vers $550\text{ m}\mu$ (fig. 5).

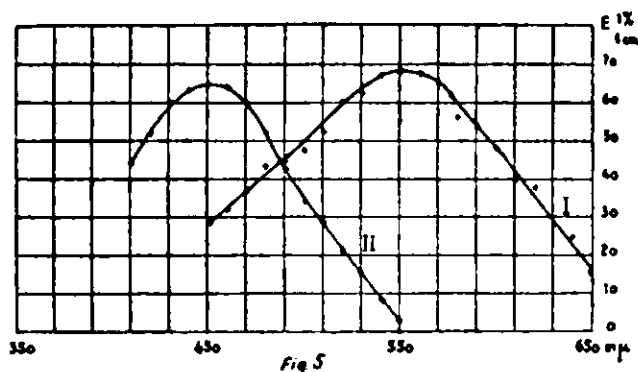


Fig. 5. — Courbes d'absorption de la calliactine.

I. Dans l'ammoniaque à 10/0. II. Dans l'HCl à 0,50/0.

La calliactine présente en solution faiblement acide une fluorescence jaune orange ; en solution alcaline cette fluorescence disparaît. La calliactine ne semble pas former de sels complexes avec les métaux ; sa fluorescence n'est pas altérée par addition d'acétate de zinc dans l'alcool (« réaction urobilino-zincique ») ou par l'acétate de zinc en présence d'iode (réaction d'Auché).

Réactions colorées. — La réaction de Gmelin et celle d'Ehrlich avec l'aldéhyde diméthyl-aminobenzoïque sont négatives ; il n'y a pas de réaction colorée avec une solution d'acide sulfanilique diazoté.

La calliactine est décolorée par l'hydrosulfite et se recoloré par contact avec l'air. En solution acide, la calliactine vire de l'orange au bleu vert clair sous l'action d'hydrosulfite. La fluorescence disparaît dans les deux cas ; elle réapparaît après aération.

(*) Nous remercions M^{lle} Brigandau d'avoir bien voulu effectuer ce titrage pour nous.

(**) Les teintes exactes sont souvent difficiles à décrire et varient suivant la concentration du pigment.

La calliactine forme en présence d'une solution d'iode diluée ($n/100$ par exemple) un iodure brun, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Chromatographie. — La calliactine se comporte comme un pigment homogène à l'épreuve chromatographique. Une solution dans l'alcool butylique, faiblement acide, filtrée sur une colonne de carbonate de calcium ou d'alumine forme une seule zone homogène bleue, qui descend lentement au cours du lavage. L'alcool éthylique élue le pigment.

Chloro-calliactine.

Une solution de calliactine dans l'eau ou dans l'alcool, additionnée d'au moins 5 0/0 d'acide chlorhydrique, est rouge orange. Chauffée à l'ébullition, elle devient rapidement de plus en plus foncée et vire finalement (après quelques minutes de chauffage) au vert émeraude. Après refroidissement, quelquefois même encore à chaud, une masse épaisse de cristaux précipite dans la solution. L'eau-mère reste faiblement colorée en rouge brun. 25 mg. de calliactine donnent ainsi 20 mg. de ce nouveau corps que nous appelons *chloro-calliactine*. Il cristallise sous forme de fines aiguilles presque noires groupées souvent en rosettes (*fig. 2*) ou sous forme de très longs filaments. Ces cristaux ne fondent pas jusqu'à 300°.

La chloro-calliactine a probablement la formule $C_{21}H_{16}O_2N_4Cl_2$.

Analyse	0/0 C	0/0 H	0/0 O	0/0 Cl
Calculé pour $C_{21}H_{16}O_2N_4Cl_2$	59,02	3,77	13,11	16,6
Trouvé	{ 59,33	4,19	13,0	15,2
	—	—	12,85	—

Il n'y a pas de groupe méthoxyle.

Il ne s'agit pas d'un simple chlorhydrate de la calliactine, car celui-ci est orange et présente tous les virages de couleur de la calliactine elle-même. La chloro-calliactine, au contraire, est verte en solution neutre ou acide et ne présente qu'un seul virage (au violet en solution alcaline). Le chlore est fixé assez solidement dans la chloro-calliactine, car il ne réagit pas avec le nitrate d'argent en solution aqueuse. Au lieu d'un précipité d'AgCl on obtient un précipité rouge amorphe d'un sel d'argent de la chloro-calliactine; ce sel est insoluble dans l'acide nitrique dilué, même à chaud.

La préparation de chloro-calliactine ne réussit facilement qu'à partir de solutions pures de calliactine. En traitant des eaux-mères par l'acide chlorhydrique, nous n'avons obtenu que des produits bruns, plus ou moins solubles et toujours amorphes.

En laissant agir à froid l'acide chlorhydrique sur la calliactine, nous avons quelquefois observé la formation d'un autre pigment, très foncé, cristallisant sous forme de fines aiguilles presque noires, facilement solubles dans l'eau. Ceci les distingue de la chloro-calliactine, qui est peu soluble dans l'eau. Le nouveau corps se transforme du reste en chloro-calliactine quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique. Nous pensons qu'il s'agit là d'un

produit intermédiaire entre la calliactine et la chloro-calliactine (« semi-chloro-calliactine » avec un atome de chlore).

La chloro-calliactine est soluble sans décomposition dans l'alcool à chaud ; dans l'eau chaude, au contraire, elle subit une hydrolyse. Elle se dissout d'abord avec une couleur vert foncé ; puis la solution devient trouble et dépose des cristaux d'un nouveau corps, dépourvu de chlore, que nous appelons *néo-calliactine*.

Néo-calliactine.

Préparation. — Nous avons porté à l'ébullition une suspension de 16 mg. de chloro-calliactine dans 20 cm³ d'eau. Après quelques minutes, le liquide devient limpide, vert foncé. Puis nous avons gardé la solution refroidie pendant quelques heures à la température ordinaire. Les cristaux de néo-calliactine se forment lentement et la solution se décolore complètement après quelques jours à la glacière. Rendement 10 mg.

L'eau-mère incolore de la néo-calliactine est acide et contient le chlore provenant de la chloro-calliactine sous forme d'acide chlorhydrique (précipité d'AgCl).

Propriétés. — La néo-calliactine cristallise sous forme de fines aiguilles vert jaune groupées en rosettes, ne fondant pas jusqu'à 300°. Elles sont un peu solubles dans l'alcool éthylique à chaud et cristallisent de nouveau après refroidissement (*fig. 3*).

La néo-calliactine est vert jaune en solution neutre, orange en solution acide et vire au violet en solution alcaline.

Son chlorhydrate cristallise sous forme de losanges rouge brique, insolubles dans l'eau froide (*fig. 4*).

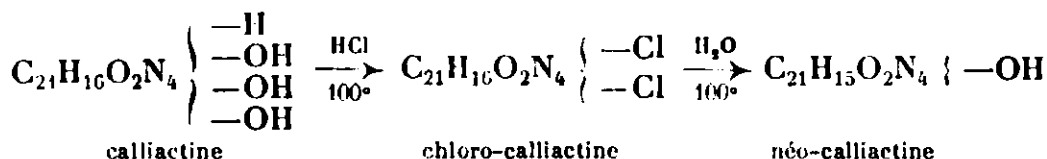
La fluorescence de la néo-calliactine (ainsi que celle de la chloro-calliactine) est orange en solution neutre et rouge vif en solution ammoniacale.

La néo-calliactine a probablement la formule C₂₁H₁₆O₃N₄.

Analyse	O/O C	O/O H	O/O N
Calculé pour C ₂₁ H ₁₆ O ₃ N ₄	67,72	4,32	15,05
Trouvé	67,49	3,99	14,71

Constitution chimique de la calliactine et de ses dérivés.

Le schéma suivant représente les transformations décrites ci-dessus :



L'action de l'HCl sur la calliactine consiste en l'élimination d'une molécule d'eau et substitution de deux atomes de chlore à deux groupes hydroxyles. En même temps le virage au jaune et au rouge en solution acide a disparu. La formation de néo-calliactine

est due à l'élimination des deux atomes de chlore de la chloro-calliactine sous forme d'acide chlorhydrique et à l'introduction simultanée d'un groupe hydroxyle. En même temps le virage au rouge en solution acide réapparaît.

Un doute subsiste encore en ce qui concerne le poids moléculaire de ces corps. La méthode de Rast est inapplicable, ces pigments étant insolubles dans le camphre. Le dosage du chlore dans la chloro-calliactine permet d'affirmer, qu'il y a un atome de chlore pour 10 atomes de carbone à peu près. Il se peut que les formules développées ci-dessus doivent être augmentées de 50 0/0. Ceci ferait par exemple $C_{31}H_{30}O_7N_6$ pour la calliactine.

Calculé C 62,21 H 3,01 N 14,03

Les formules en C_{31} nous semblent possibles à cause des rapports que nous supposons exister entre ces corps et les pigments biliaires ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 31 et 33.

Voici les raisons qui nous font croire à ces rapports :

I. *Composition chimique.* — Chez les pigments biliaires, le nombre des atomes de carbone et d'hydrogène est sensiblement le même ; le nombre des atomes d'azote est 4. Ces deux proportions sont réalisées pour la calliactine et ses dérivés (en acceptant la formule C_{21}). En se basant sur la formule C_{31} il faudrait admettre la présence de 2 atomes d'azote en surplus du squelette bilinique (groupes aminés?).

II. *Spectre d'absorption, fluorescence.* — Les bandes d'absorption très diffuses de la calliactine rappellent tout à fait celles des pigments biliaires et contrastent avec les bandes nettes et précises des porphyrines.

La fluorescence rouge est surtout caractéristique pour les porphyrines, mais s'observe aussi chez quelques pigments biliaires (bilicyanine, par exemple). (Voir Dhéré, *La fluorescence en Biochimie*). Toutefois, la réaction « urobilino-zincique » est négative pour la calliactine.

III. *Réactions colorées.* — Les réactions colorées de Gmelin et d'Erlich sont négatives pour la calliactine, mais bien des dérivés de pigments biliaires ne donnent pas ces réactions. (Voir pour des détails, Fischer et Orth, Vol. II).

Deux autres réactions colorées de pigments biliaires sont cependant positives : a) la coloration verte obtenue en chauffant avec de l'acide chlorhydrique alcoolique (qui mène dans notre cas à la chloro-calliactine) et b) la coloration rouge intense, en présence d'acide chlorhydrique concentré à froid (Heilmeyer).

Ces arguments, pris ensemble nous paraissent bien indiquer pour la calliactine et ses dérivés un rapport avec les pigments biliaires.

Cette hypothèse pourrait évidemment être étayée par l'identification de dérivés du pyrrol parmi les produits de dégradation de la calliactine. Nous nous proposons d'effectuer cette recherche dès que les circonstances nous le permettront.

Conclusions.

1° La *calliactine* $C_{21}H_{20}O_5N_4$, est le pigment de la colonne de l'Anémone de mer *Sagartia parasitica* (*Calliactis effoeta*). Il se comporte comme un véritable indicateur de p_H (ronge orange ou jaune en solution acide ou neutre, violet à l'état libre, bleu puis rouge en solution alcaline). C'est un pigment très stable envers l'action de la température, de la lumière et des oxydants.

2° L'action de l'acide chlorhydrique transforme la calliactine en *chloro-calliactine*, $C_{21}H_{16}O_2N_4Cl_2$, pigment vert foncé, cristallisant très bien. Ce corps n'a plus qu'un seul virage de couleur : celui au violet en solution alcaline.

3° L'hydrolyse de la chloro-calliactine par l'eau donne un nouveau pigment, la *néo-calliactine*, $C_{21}H_{16}O_3N_4$, dépourvue de chlore. Ce corps est vert jaune et vire au rouge en solution acide et au violet en solution alcaline.

4° Plusieurs propriétés physiques et chimiques font croire que la calliactine et ses dérivés ont des rapports étroits avec les pigments biliaires ; des formules à C_{31} ne sont pas exclues pour ces corps.

BIBLIOGRAPHIE

ABELOOS et TRISSIER, *Bull. Soc. Zool. France*, 1926, 51, 145.

AUCHÉ, *C. R. Soc. Biol.*, 1908, 64, 297.

DRÉRE, La fluorescence en Biochimie, Masson, Paris, 1938.

FISCHER et ORTH, *Chemie des Pyrrols*, Akad. Verlagsges, Leipzig, 1937.

HEILMEYER, *Biochem. Z.*, 1938, 296, 383.

Ce travail a été subventionné par la *Ella Sachs Plotz Foundation*.

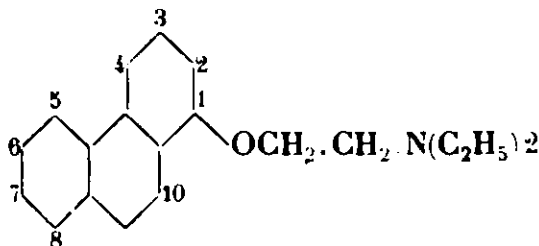
(Laboratoire de Zoologie, Ecole Normale Supérieure, Paris
et Station Biologique de Roscoff.)

N° 57. — (Diéthylaminoéthoxy)-phénanthrènes, par M. E. FOURNEAU et J. MATTI.

(21.8.1939.)

Les éthers phénoliques du diéthylaminoéthanol se préparent en chauffant, en tube scellé en présence d'éthylate de sodium, les phénanthrols-1, 2, 3, 4, 9, avec le chlorodiéthylaminoéthane. Les bases sont liquides; elles distillent très régulièrement sous un vide d'environ 1 mm. Les chlorhydrates sont cristallisés; ils ne possèdent pas de propriétés analgésiques mais ils sont par contre fortement anesthésiques.

(Diéthylaminoéthoxy)-phénanthrènes du type :



A notre connaissance aucun diéthylaminoalcoxyphénanthrène n'a été décrit jusqu'à présent. Nous avons préparé les corps suivants par condensation des phénanthrols sodés avec le chlorodiéthylamino-éthane en chauffant en tubes scellés. Les solutions aqueuses des chlorhydrates sont neutres au tournesol.

1. *Phénanthrols*. $C_{14}H_{10}O$.

Phénanthrols-2- et 3-. — Préparés par fusion alcaline du sel de baryum ou de potassium des acides phénanthrènesulfoniques correspondants obtenus eux-mêmes par sulfonation du phénanthrène d'après les procédés décrits par Fieser (1).

Phénanthrols-1- et 4-. — Préparés en partant du naphthalène et en passant intermédiairement et successivement par : les acides α - et β -naphtoyl-3-propioniques, les acides α - et β -naphtyl-4-butyriques, le céto-1- et le céto-4-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrènes obtenus, les uns et les autres, en suivant généralement les indications données par Haworth (2). Les céto-tétrahydrophénanthrènes ont été finalement transformés en phénanthrols en les déshydrogénant par chauffage avec du sélénium, sans solvant, à 300-350° (3).

Phénanthrol-9. — Obtenu en réduisant, par le phosphore amorphe et l'acide iodhydrique, le phénanthrène quinone (4) préparé par oxydation chromique du phénanthrène (5) ou en réduisant, par Cl_2Sn et ClH , le dichloro-9.9-phénanthrone-10 (6) préparé par action de Cl_3P sur le phénanthrène quinone (7).

Méthode générale de préparation des alcoylamino-éthoxy-phénanthrènes.

On dissout une molécule de phénanthrol dans de l'alcool absolu et on ajoute une solution d'éthylate de sodium préparée à partir d'un atome de sodium et d'alcool absolu. Après avoir bien mélangé les deux solutions on ajoute 1,4 molécule de chloro-1-diéthylamino-2-éthane et on chauffe en tube scellé pendant 12 heures à 150°. Après refroidissement on essore le chlorure de sodium formé, on chasse l'alcool dans le vide et on reprend par de l'eau et de l'acide chlorhydrique (acidité au congo). La solution acide est lavée plusieurs fois avec de l'éther afin de récupérer la matière première qui n'a pas réagi. On alcalinise ensuite cette solution avec de la soude et on l'extrait avec de l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium ; l'éther est chassé et l'alcoylaminoéthoxyphénanthrène est distillé sous 1 mm. environ de pression.

II. *Diéthylaminoéthoxy-phénanthrènes* $C_{14}H_9OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$.

Chlorhydrate de (diéthylaminoéthoxy-1)-phénanthrène (1724 F). — Prismes (alcool éthylique absolu), F. 190°.

Chlorhydrate du (diéthylaminoéthoxy-2)-phénanthrène (1678 F). —

Bâtonnets (alcool éthylique), F. 195°. Peu soluble dans l'eau. *Base*, $Eb_{1,7}$: 225°.

Chlorhydrate du (diéthylaminoéthoxy-3)-phénanthrène (1683 F). — Prismes rectangulaires plats groupés en boules (acétone anhydre), F. 159°,5 *Base*, $Eb_{0,8}$: 207°.

Chlorhydrate du (diéthylaminoéthoxy-4)-phénanthrène (1720 F). — Plaquettes allongées (alcool), F. 212°. Peu soluble dans l'eau.

Chlorhydrate du (diéthylaminoéthoxy-9)-phénanthrène (1728 F). — Plaquettes allongées (mélange de méthyléthylcétone-alcool éthylique absolu), F. 178°. *Base*, $Eb_{0,96}$: 200°.

Tous ces chlorhydrates sont fortement anesthésiques mais ils n'ont pas de propriétés analgésiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. F. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 2460.
- (2) R. D. HAWORTH, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1125. — Voir aussi : L. F. FIESER et M. A. PETER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4354. — G. SCHEOBER, H. MÜLLER, J. H. S. HUANG, *Ber.*, 1929, 62, 645. — L. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1438. — E. CLEMMENSEN, *Ber.*, 1913, 46, 1837 ; 1914, 47, 51, 681.
- (3) Voir : DARZENS et G. LÉVY, *C. R.*, 1932, 194, 181. — G. LÉVY, *C. R.*, 1932, 194, 1952. — R. D. HAWORTH (*loc. cit.*), (2). — E. MOSETTIO, H. M. DUWALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 367. — R. WILLSTÄTTER et E. WALDSCHMIDT-LEITZ, *Ber.*, 1921, 54, 123.
- (4) R. ANSCHÜTZ et G. SCHULTZ, *Ann.*, 1879, 196, 32. — Voir aussi : R. FITTIG, *Ann.*, 1878, 193, 115.
- (5) F. R. JAPP et A. FINDLAY, *J. Chem. Soc.*, 1897, 71, 1118.
- (6) S. GOLDSCHMIDT et C. STEIGERVALD, *Ann.*, 438, 1924, 209.
- (7) S. GOLDSCHMIDT, A. VOGT et M. A. BREDIG, *Ann.*, 1926, 445, 135.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique,
Institut Pasteur, Paris.)

N° 58. — Dérivés organiques du sélénium ; par Jean MATTI.

(21.8.1939.)

Un très grand nombre de dérivés organiques du sélénium ont déjà été préparés, surtout en vue de leur utilisation possible dans le traitement du cancer et de la lèpre. La découverte des propriétés anti-streptococciques des sulfamides et des sulfones donnant un nouvel intérêt au sélénium, dans la présente note sont décrits quelques dérivés inconnus et des moyens plus ou moins nouveaux pour obtenir des corps connus.

Sont décrits : le sélénure de *p*-acétylamino-phényle, le *p.p'*-dinitrodiphénylsélénioxyde, le sélénure d'*o*-nitrophényle, le sélénure d'*o*-amino-phényle, le sélénure d'*o*-acétylamino-phényle.

Quelques-uns de ces produits ont été essayés dans le traitement de la lèpre et des streptococcies ; dans ces dernières infections on n'observe pas la moindre action. Les essais de traitement de la lèpre

murine, confiés à MM. Berny et Chabaud (1) ont montré que les seuls corps qui agissent favorablement sur le début de la maladie lépreuse sont les plus simples comme constitution : le sélénure de phényle et le sélénure de *p*-acétylamino-phényle.

Ayant préparé un nombre assez important de dérivés organiques du sélénium en vue d'en étudier les propriétés antibactériennes, nous indiquons, dans le résumé ci-après, les méthodes de préparation que nous avons employées pour obtenir ceux d'entre eux non encore décrits dans la littérature ainsi que certains déjà décrits (*) mais dont nous avons modifié le mode de préparation.

Sélénure de p-nitrophényle ($C_6H_4.NO_2)_2Se$ (2).

Obtenu en chauffant 7 heures à reflux une solution hydroalcoolique agitée mécaniquement, de *p*-chloronitrobenzène (3 mol.) et de sélénure de potassium (3) (0,9 mol.), F. 171° (acétate d'éthyle).

Sélénure de p-aminophényle ($C_6H_4.NH_2)_2Se$ (4),.

Préparé en réduisant le sélénure de *p*-nitrophényle en solution dans l'acide acétique chaud (19 cm³ pour 1 g.) par une solution chlorhydrique de Cl_2Sn . Après avoir mélangé les deux solutions on réchauffe, si c'est nécessaire, sur le bain-marie de façon à avoir une liqueur limpide que l'on abandonne plusieurs heures à la température du laboratoire en agitant fréquemment. On traite ensuite comme d'habitude, c'est-à-dire on ajoute, en refroidissant, un excès de soude et l'on extrait le sélénure de *p*-aminophényle avec de l'éther après avoir ajouté une solution aqueuse saturée de sel de Seignette s'il se produit une émulsion trop tenace.

Pour purifier le sélénure de *p*-aminophényle on peut le reprendre par HCl dilué, décolorer la solution par du noir végétal et le reprécipiter par addition d'une solution saturée d'acétate de sodium. F. 115°. Rendement : 85-90 0/0.

Sélénure de p-acétylamino-phényle ($CH_3.CO.NH.C_6H_4)_2Se$.

Obtenu en acétylant le dérivé aminé correspondant en suspension dans l'eau, par de l'anhydride acétique. Plaquettes (acide acétique dilué). F. 215°.

(1) P. BERNY et A. CHABAUD, *Ball. Soc. Path. Ex.*, 1939, 32, 316.

(*) Le nombre de dérivés organiques du sélénium est considérable et un grand nombre de chercheurs ont souvent travaillé sur un même corps, aussi ne citerons-nous que les auteurs dont les travaux sont indispensables à la présentation de cette note.

(2) Voir : J. W. BACKER et W. G. MOFFIT, *J. Chem. Soc.*, 1930, 136, 1726.

(3) H. M. LEICESTER et F. W. BERGSTROM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 3589.

(4) Voir : E. et P. THROBOLD, D.R.P. 631.572 (C, 1936, II, 1578).

p.p'-dinitro-diphénylsélénioxyde $(C_6H_4.NO_2)_2SeO$.

Préparé par le procédé que Kraft et ses collaborateurs (5) ont indiqué pour la préparation du diphénylsélénioxyde, c'est-à-dire en transformant le sélénure de *p*-nitrophényle en Se-dichlorosélénure de *p*-nitrophényle que l'on traite par de la soude. Aiguilles groupées en boules qui retiennent du solvant de cristallisation (acide acétique à 50 0/0). Anhydre, F. 202° (acétate d'éthyle).

Lorsque l'on oxyde le sélénure de *p*-nitrophényle en solution dans l'acide acétique, par un mélange sulfochromique, le produit obtenu renferme du chrome. Si pour éliminer le chrome on traite par HCl, même très dilué, on transforme le corps en Se-dichlorosélénure de *p*-nitrophényle et on retrouve alors le mode de préparation précédent. Le même fait a été observé dans l'oxydation du sélénure de phényle par le mélange sulfo-chromique. La réduction du *p.p'*-dinitro-diphénylsélénioxyde par Cl_2Sn et ClH conduit au sélénure de *p*-aminophényle.

Sélénure d'o-nitrophényle.

Obtenu en petite quantité et mélangé de di-sélénure d'o-nitrophényle, par le même procédé que celui ayant servi à préparer l'isomère para. Les deux corps sont séparés par cristallisation du mélange soit dans de l'acétate d'éthyle, soit dans du toluène. Le di-sélénure, moins soluble, cristallise immédiatement, F. 210° (6), le mono-sélénure ne se dépose des eaux-mères qu'après 24 heures au moins de repos. Cristaux prismatiques (toluène ou acétate d'éthyle), F. 143°.

Dosage du sélénium (Méthode de Bogert) (7)

Trouvé Se 23,7 et 24,5 Calculé pour $C_{11}H_8O_4N_2Se$

P.M. = 323 Se 24,49.

Les rendements sont faibles et l'on obtient environ 3 fois plus de disélénure que de monosélénure

Sélénure d'o-aminophényle.

Préparé par le même procédé que son isomère para. F. 66°.

Dosage de sélénium (7)

Trouvé Se 29,83 Calculé pour $C_{11}H_{11}N_2Se$

P.M. 263 Se 30,00

Sélénure d'o-acétylaminophényle.

Prismes obliques (alcool éthylique, 96°). F. 148°.

(5) F. KRAFT et ses collaborateurs. *Ber.*, 1893, 26, 2818 ; 29, 1896, 424.

(6) H. BAUER, *Ber.*, 1913, 46, 92.

(7) M. T. BOGERT et A. STULL., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 2015-2016.

Di-sélénium de p-amino-phényle ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}$)₂ (8).

Nous l'avons préparé par réduction du sélénocyanure de *p*-nitro-phényle (6) par l'hydrosulfite de sodium en milieu alcalin, c'est-à-dire par le procédé décrit par H. Bauer (6) pour la préparation de l'isomère ortho. Toutefois, nous avons obtenu de meilleurs rendements en opérant à une température légèrement inférieure à celle de l'ébullition et ensuite en n'oxydant pas le *p*-aminosélénophénate de sodium par l'eau oxygénée, mais en libérant, par neutralisation progressive de la solution avec ClH , le *p*-aminosélénophénol qui s'oxyde très rapidement en di-sélénium de *p*-aminophényle. On extrait avec de l'éther ou on essore. Plaquettes (alcool éthylique à 96°). F. 79°.

Dosage du sélénium (7)

Trouvé Se 46,02 Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}_2$

P.M. = 342 Se 46,19.

Détermination du poids moléculaire. — Méthode cryoscopique :

Trouvé 363 et 356. Calculé 342.

Le di-sélénium de *p*-aminophényle mis en suspension dans ClH dilué se transforme en di-chlorhydrate peu soluble ; si l'on ajoute de l'eau oxygénée tout se dissout petit à petit et la solution se colore en violet foncé.

Di-sélénium d'o-aminophényle (6).

Préparé, soit par la méthode de Bauer citée précédemment, soit avec 76 0/0 de rendement, en réduisant le di-sélénium d'o-nitrophényle par le même procédé, hydrosulfite de sodium en milieu alcalin, mais en opérant comme pour la réduction du sélénocyanure de *p*-nitrophényle. Recristallisé dans l'alcool éthylique absolu le di-sélénium d'o-aminophényle fond à 83°,5. Une solution du di-sélénium d'o-aminophényle dans ClH dilué s'oxyde par addition d'eau oxygénée en se colorant en violet, mais moins rapidement que la solution de di-sélénium de *p*-nitrophényle.

Di-sélénium d'o-acétylaminophényle.

Fines aiguilles (alcool éthylique à 96°), F. 164°.

Di-sélénium de m-acétylaminophényle (9).

Le di-sélénium de *m*-aminophényle a été préparé par le même procédé que le di-sélénium de *p*-aminophényle et il a été acétylé, comme l'a fait Pyman (9) par l'anhydride acétique. F. 184°.

(8) Voir : S. KIMATSU et I. SATODA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1935, 55, 19-22 (C, 1935, II, 3229) qui signalent ce corps comme produit intermédiaire ; on ne trouve aucun détail sur sa préparation ni aucune constante dans l'extrait du *Chem. Zentr.*

(9) F. L. PYMAN, *J. Chem. Soc.*, 1919, 115, 171-173.

Di-sélénure de p-hydroxyphényle (10).

Préparé par le même procédé que les autres di-sélénures en partant du sélénocyanure de *p*-acétoxyphényle (10). Rendement : 76 0/0.

Superbes aiguilles prismatiques (acide acétique dilué), F. 134°.

Le di-sélénure de *p*-hydroxyphényle perd du sélénium, lorsqu'on le chauffe un certain temps en milieu alcalin, en se transformant en sélénure de *p*-hydroxyphényle ainsi que S. Keimatsu et R. Yokota (11) l'ont signalé ; nous avons constaté que cette décomposition se produisait aussi lorsqu'on en fait bouillir une solution dans l'acide acétique dilué pendant un certain temps, et nous avons mis cette observation à profit pour préparer une certaine quantité de sélénure de *p*-hydroxyphényle que nous avons ensuite purifié par la méthode indiquée par ces auteurs.

(Institut Pasteur, Laboratoire de Chimie thérapeutique.)

**N° 59. — Nitration d'aralcoylamino-alcools ;
par M. J. BARBIÈRE.**

(27.8.1939.)

On connaît un certain nombre d'amino-alcools contenant des restes aromatiques ou des restes mixtes.

L'anilino-éthanol, $C_6H_5NHCH_2CH_2OH$ préparé par l'action de l'oxyde d'éthylène (1) ou de la chlorhydrine du glycol (2) sur l'aniline.

L'anilino-diéthanol $C_6H_5N(CH_2CH_2OH)_2$ obtenu à partir du précédent et de la chlorhydrine du glycol (2) ou au moyen d'oxyde d'éthylène et d'aniline en présence de terres activées (3).

Le benzylamino-éthanol $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2OH$ préparé ainsi que le benzylamino-diéthanol $C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ par l'action de l'oxyde d'éthylène sur la benzylamine (4).

Le dibenzylamino-éthanol $(C_6H_5CH_2)_2N(CH_2CH_2OH)$ obtenu à partir du chlorure de benzyle et de la monoéthanolamine (6) ou de la dibenzylamine et de l'oxyde d'éthylène (7).

Le phényl-éthyl-amino-éthanol $C_6H_5CH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$ peut s'obtenir par l'action de la Monoéthanolamine sur le chlorure de β -phényl-éthyle ; le phényl-éthyl-amino-diéthanol par l'action de la diéthanolamine sur le chlorure de β -phényl-éthyle.

Nous avons pensé qu'il y aurait intérêt à étudier la nitration de ces amino-alcools.

On sait, en effet, que la nitration des amines contenant un noyau

(10) Voir : S. KEIMATSU et K. YOKOTA, *J. Pharm. Soc. Japan*, juin 1930, 50, 79-82 (C, 1930, II, 2123).

(11) S. KEIMATSU et K. YOKOTA, *J. Pharm. Soc. Japan*, janvier 1932, 52, 19-26 (C, 1932, I, 2460).

Note. — Tous les points de fusion ont été pris dans des petits tubes chauffés dans un bain d'air et ne sont pas corrigés.

aromatique donne des résultats différents suivant que la fonction aminée est fixée directement sur le noyau ou en est éloignée par un ou plusieurs atomes de carbone.

La diméthylaniline ne peut être nitrée par l'acide nitrique concentré seul : il faut diluer cet acide soit en utilisant un bain acétonitrique et on obtient surtout le dérivé mono-nitré en *para*, soit en employant un sulfonitrique donnant lorsqu'on s'arrête à la mononitration, un mélange *para-méta* (8). La benzyl-diméthylamine peut être nitrée par l'acide nitrique concentré à basse température. On obtient le nitrate sur la fonction amine et on fixe principalement en *méta* un groupe NO_2 dans le noyau (9).

Avec la pbényl-éthyl-diméthylamine on peut nitrer dans les mêmes conditions par l'acide concentré à basse température, mais le groupe NO_2 se trouve en *para* dans le noyau (10).

L'addition d'une fonction alcoolique dans le reste alcoylé fixé à l'azote devait donner par nitration un ester nitrique dans la chaîne et on pouvait se demander si l'addition de cette fonction était susceptible de modifier l'orientation des dérivés nitrés fixés sur le noyau.

On a préparé les mono-nitro et dinitro-phényl-amino-1-éthanol-2 et les nitro-phényl-amino-1-diéthanols-2 par action des mono et dichlorobenzène sur les mono et diéthanolamines (11), (12).

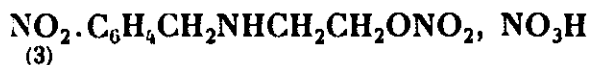
La nitration du (2.4)-dinitrophénylamino-1-éthanol-2 donne l'ester nitrique du (2.4.6-trinitrophényl)-N-nitramino-éthanol-2 (13) dérivé du précédent : 1° par fixation d'un NO_2 en 6 sur le noyau ; 2° par estérification de la fonction alcool ; 3° par remplacement de l'hydrogène fixé à l'azote de l'amine par un NO_2 (nitramine).

Nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus en nitrant directement les benzyl et benzyl-éthyl-amino-1-éthanol-2 pour lesquels la fonction aminée est séparée du noyau par 1 et 2 atomes de carbone.

Enfin, un autre intérêt de la nitration directe, c'est que l'acide nitrique peut s'introduire dans la molécule sous 4 formes : sel nitrique, dérivé nitramine, ester nitrique, dérivé nitré dans le noyau.

Nitration du benzylamino-éthanol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Nous avons d'abord préparé le sel de l'amine par action de l'acide nitrique dilué, puis introduit un groupe nitré dans le noyau et estérifié la fonction alcool de la chaîne au moyen d'acide nitrique à 100 0/0 la température étant inférieure à 0°. On obtient ainsi :



(3)

(nitrate de l'ester nitrique du 3-nitro-benzylamino-éthanol).

On a démontré la position du NO_2 dans le noyau en oxydant par le permanganate en solution alcaline et caractérisant l'acide méta-nitrobenzoïque.

Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Goss, Hanhart et Ingold (*loc. cit.*) pour la nitration de la benzyldiméthylamine, cette nitration donnant une prédominance de méta.

Préparation et nitration du phényl-éthyl-amino-éthanol
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}.$

Ce corps a été obtenu par condensation du chlorure de β -phényl-éthyle avec l'éthanolamine. Nous n'avons pas observé dans cette réaction la formation de produit secondaire résultant de la condensation de deux molécules de chlorure de β -phényl-éthyle sur une molécule d'éthanolamine, lorsqu'on fait réagir au contraire le chlorure de benzyle sur la monoéthanolamine on obtient surtout du dibenzylamino-éthanol (6).

La nitration du phényl-éthyl-amino-éthanol a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le benzylamino-éthanol. On a obtenu le nitrate, puis le nitrate de l'ester nitrique du 4-nitro-phényl-éthyl-amino-éthanol. Le groupe NO_2 s'est fixé en *para* ce qui se trouve en accord aussi avec les résultats de Barger (10).

Nitration du dibenzyl-amino-éthanol.

En opérant comme pour le benzyl-amino-éthanol on a d'abord préparé le nitrate, puis au moyen d'acide nitrique à 100 0/0 on a obtenu le nitrate de l'ester nitrique du di-(β -nitro-benzylamino)-éthanol.

Nitration du benzylamino-diéthanol.

Cette nitration, effectuée dans des conditions analogues aux précédentes, n'a donné que des produits huileux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du nitrate de benzylamino-éthanol.

Benzylamino-éthanol : 3/10 mol.; acide nitrique à 36° B : 36,6 (3/10 NO_3H). On dissout la base dans 60 cm^3 d'eau : on agite mécaniquement et on verse l'acide nitrique lentement en refroidissant. Après concentration sous vide de l'eau (40°) un produit blanc cristallise. F. (alcool) 110°. Rendement : 91 0/0.

Nitration dans la chaîne et le noyau du nitrate précédent.

- A. — Nitrate de benzylamino-éthanol 2/10 mol = 47,8
B. — Acide nitrique (99 0/0 NO_3H) 126 g.

On introduit A dans B par petites portions en maintenant la température entre 0° et 5° et agitant mécaniquement. On laisse

l'agitation quelques minutes puis on verse dans l'eau glacée, un produit précipite.

Recristallisé dans l'eau chaude. F. 208-209°. Rendement : 90 0/0.

Analyse	Calculé pour $C_9H_{11}N_3O_3$	C 35,52	H 3,94	N 18,4
	Trouvé	C 35,83	H 3,91	N 17,85

Pour déterminer la position de NO_2 dans le noyau on a oxydé la chaîne par le permanganate en solution alcaline. 1 g. de produit a été traité par 4 g. de permanganate et 80 cm³ d'eau ; on a ajouté 1 cm³ de soude en solution à 10 0/0. Après 2 heures à l'ébullition on acidifie par l'acide sulfurique à 10 0/0, on porte 1/2 heure à ébullition, filtre l'excès de MnO_2 , puis par refroidissement on obtient des cristaux blancs, F. 137°, recristallisé dans le benzène, F. 140° (acide méta-nitrobenzoïque). La formule du corps est donc : $NO_2C_6H_4CH_2NHCH_2CH_2ONO_2, NO_3H$.

Phényl-éthyl-amino-1-éthanol-2.

A. Chlorure de β -phényl-éthyle : 2/10. mol. = 28 g., alcool absolu : 20 cm³. B. Monoéthanolamine : 2/10 mol. = 12 g., alcool absolu : 40 cm³.

On opère dans un ballon à 3 tubulures, l'une centrale pour l'agitation mécanique, l'autre pour le réfrigérant, la troisième pour l'introduction de la solution de monoéthanolamine dans l'alcool. On verse B dans A goutte à goutte. On maintient 2 heures à l'ébullition au reflux, on laisse refroidir puis on ajoute 2/10 de molécule de soude (20 cm³ de lessive à 36°) pour libérer la monoéthanolamine du chlorhydrate formé, et lui permettre de réagir sur le chlorure de phényl-éthyle. On maintient 1/2 h. à ébullition, après repos et refroidissement on filtre le chlorure de sodium formé et on concentre au bain-marie pour chasser l'alcool. La solution est alors acidifiée à l'acide chlorhydrique à 10 0/0 puis extraite plusieurs fois au chloroforme. On récupère ainsi 3 g. de chlorure de β -phényl-éthyle n'ayant pas réagi.

La solution acide après extraction au chloroforme est alcalinisée par une lessive de soude puis extraite à l'éther. La solution étherée est séchée, concentrée puis distillée sous vide.

On obtient 9 g. de phényl-éthyl-amino-éthanol distillant à 165-170° sous 17 mm. Rendement 32 0/0 qui s'explique non seulement par le fait qu'une partie notable du chlorure de β -phényl-éthyle n'a pas réagi et a été éliminée avec l'alcool au moment de la concentration avant acidification, mais encore parce qu'on ne peut éviter la formation de styrolène.

Chlorhydrate. — Cristaux hygroscopiques, F. 118°

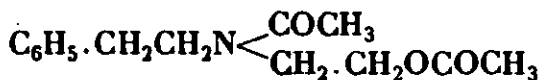
Dosage Cl 0/0, théorie : 17,6 ; trouvé : 16,7.

Nitrate. — La préparation effectuée dans les mêmes conditions que pour le benzylamino-éthanol au moyen d'acide à 36° B. a donné une huile.

Acétylation. — Phényl-éthyl-amino-éthanol : 15 g. ; acétate de

sonde fondu : 7,5; anhydride acétique : 75 cm³. On porte 2 heures à ébullition, en agitant, puis on verse dans l'eau glacée et on laisse quelque temps pour l'hydrolyse de l'anhydride en excès. On extrait à l'éther et on distille la solution étherée. Eb₁₈ : 215-216°, Eb_{2,5} : 146-147°, $n_D^{20} = 1,515$.

La mesure de l'indice de saponification par la potasse alcoolique indique la fixation de 2 groupes acétylés. Le corps a pour formule :



Ester nitrique de 4-nitrophényl-éthyl-amino-éthanol (nitrate) — NO₂⁽⁴⁾. C₆H₄. CH₂. CH₂ NH. CH₂. CH₂. O. NO₂, NO₃H.

Nitration dans la chaîne et le noyau. — A. Phényl-éthyl-amino-éthanol = 3/10 mol.

B. Acide nitrique à 99 0/0 = 3 mol. (NO₃H).

On verse A dans B en refroidissant à -10° — 15° en agitant mécaniquement. On laisse reposer 1 heure en laissant monter la température. On précipite dans l'eau glacée un produit de F. 127°. Recristallisation dans l'alcool à 95°, F. 130-132°. Rendement: 82 0/0.

Analyse	Calculé pour	C ₁₀ H ₁₄ O ₄ N ₂	C 37,7	H 4,9	N 17,6
	Trouvé		C 35,8	H 3,8	N 17,77, 17,74

Position du groupe NO₂ dans le noyau. — Nous avons fait comme précédemment une oxydation au permanganate alcalin. Nous avons obtenu comme produit d'oxydation des cristaux blancs, F. 241° (acide *para*-nitrobenzoïque).

Nitrate du dibenzylamino-éthanol.

Dibenzylamino-éthanol (F. 48°), 1/20 mol. : 12 g. Acide nitrique à 36° B : 6,3 (1/20 mol. NO₃H); alcool absolu : 25 cm³. On dissout le produit dans l'alcool à 0°, on ajoute par petites portions, en refroidissant l'acide nitrique. A la fin de l'addition tout se prend en masse et on peut essorer un produit blanc, F. 125°.

Ester nitrique de di-(nitro-8-benzyl)-amino-éthanol (nitrate).

Nitration du dibenzyl-amino-éthanol. — Dibenzylamino-éthanol, 24,1 g. (1/10 mol.), acide nitrique à 100°, 4 molécules 252 g. On ajoute par petites portions et en agitant à -10° — 15° le produit dans l'acide nitrique. Après coulage du produit (1 h. 1/2) on maintient l'agitation 3 heures en laissant remonter la température, puis on verse dans l'eau glacée. On obtient un produit pâteux qui repris par l'acétone donne un produit de F. 140°. En le recristallisant de nouveau dans l'acétone puis dans l'alcool on obtient un produit blanc de F. 145°.

Dosage d'azote (Kjeldahl)	Calculé pour	C ₁₆ H ₁₇ O ₁₀ N ₅ (PM 439)
	N = 15,9	Trouvé 15,57, 15,84.

La position du groupe NO_2 dans les noyaux a été déterminée par oxydation par le permanganate alcalin. On a obtenu comme produit d'oxydation l'acide métanitrobenzoïque.

Nitrate de benzylamino-diéthanol. — Le benzylamino-diéthanol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ obtenu par condensation du chlorure de benzyle sur la diéthanolamine n'a pas donné de produit cristallisé lorsqu'on a cherché à en préparer le nitrate au moyen d'acide nitrique à 36°B . On a obtenu une huile jaune.

Nitration du benzylamino-diéthanol. — En opérant dans des conditions analogues à celles employées pour les corps précédents, nous n'avons obtenu qu'une huile jaune.

BIBLIOGRAPHIE

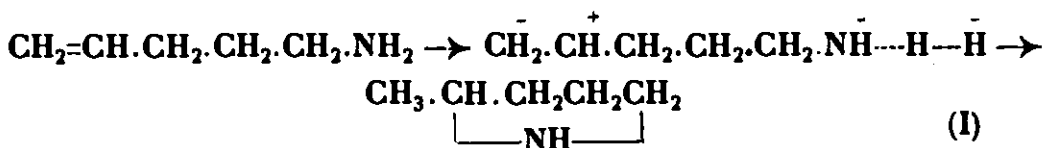
- (1) DEMOLE, A., 173, 127.
- (2) KNORR, B., 22, 2092. — OTTO, J. pr. (2), 44, 17.
- (3) C., 1931, 2, 2657. — E. P. 354.357 du 6 mai et 15 novembre 1930. I. G. Farbenindustrie.
- (4) GABRIEL-STELZNER, B., 29, 2385.
- (5) SCHOTTE, Z. phys. Chem., 1928, 174, 119.
- (6) C. A., 32, 26, 3119. I. G. Farbenindustrie. B. F. 718.398, 8 juin 1931. D. R. P. 538.456.
- (7) GABEL, Bull. Soc. Chim., 1934, 1, 1006.
- (8) GROLL, B., 19, 198. — NOBLING-FOURNEAUX, B., 30, 2930.
- (9) F. R. GOSS, HANHART, INOOLD, J. Chem., Soc., 1927, 61, 250.
- (10) BARGER, Soc., 95, 2195.
- (11) VAN ROMBURGH et C. W. ZAEN, R., 1938, 57, 444.
- (12) K. F. WALDKÖTTER, R., 1938, 57, 1294; 1939, 53, 132.
- (13) R. C. MOBAN, A. P. 1 560.427, 1925, C., 1926, 1, 1493. — E. v. HERZ, D. R. P. 530.704, C., 1931, 2, 2098. — LE ROY v. CLARK, Ind. Eng. Chem., 1933, 25, 1335. — P. VAN ROMBURGH, Chem. Weekblad, 1934, 31, 728.

N° 60. — Cyclisation de quelques amines éthyléniques; par R. PAUL et H. COTTIN.

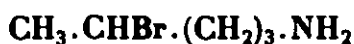
(1.10.1939.)

Dans une note précédente (1), nous avons décrit la préparation de quelques amines éthyléniques 1.4 et 1.5; nous nous proposons alors de rechercher les meilleures conditions de cyclisation de ces composés. Les difficultés rencontrées dans la préparation des matières premières nécessaires ne nous ont pas permis de pousser cette étude aussi loin que nous le désirions; et les circonstances actuelles nous ont déterminés à publier nos premiers résultats relatifs à l'amino-1-pentène-4 et à l'amino-1-allyl-2-pentène-4.

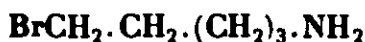
Étant donné le caractère positif des atomes de carbone disubstitués, il semble que la fermeture de la chaîne ait plus de chance de se réaliser sur le carbone secondaire que sur le carbone primaire :



Mais cette cyclisation n'a pu être effectuée directement; il a été nécessaire d'opérer en présence d'acide bromhydrique, c'est-à-dire de passer par l'intermédiaire de l'amine saturée monobromée. A première vue, ceci introduit une légère incertitude sur la nature du cycle obtenu; Kharasch et Mayo (2) ont observé en effet que la présence d'oxygène ou de peroxydes pouvait inverser la règle de Markownikoff relative à l'addition des hydracides aux doubles liaisons. Si bien qu'à côté du dérivé bromé secondaire normal



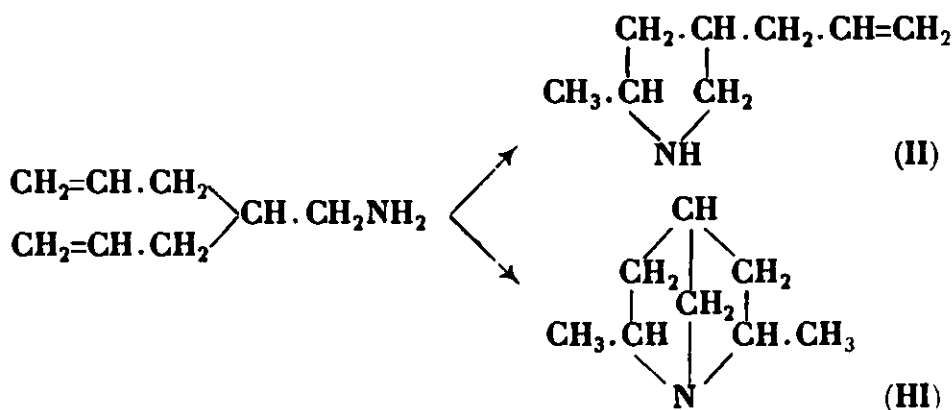
conduisant évidemment à un noyau pyrrolidinique, on pouvait s'attendre à trouver une certaine quantité de bromure primaire



fournissant par la suite un noyau pipéridinique.

Avec la penténylamine, nous avons obtenu uniquement la méthyl-2-pyrrolidine: ceci montre que l'addition d'hydracide s'est bien faite selon la règle de Markownikoff; et d'ailleurs ce résultat n'est pas en désaccord avec ceux de Kharasch et Mayo, puisque ces auteurs ont établi que de petites quantités d'amines s'opposaient souvent à l'action perturbatrice des peroxydes.

Tous ces faits nous ont conduits à admettre que dans le cas de la diallyléthylamine, la fermeture de la chaîne se faisait également sur les carbones secondaires:



Cyclisation de l'amino-1-pentène-4.

1^{er} Essai. — A froid et en solution aqueuse, la penténylamine ne fixe guère plus de 1,6 molécule d'acide bromhydrique. A 120° l'absorption d'hydracide n'est pas beaucoup plus importante, sans doute par suite d'un commencement de cyclisation.

Après traitement de l'amine bromée brute par un excès d'hy-

droxyde de sodium, on isole la méthylpyrrolidine, avec beaucoup de difficultés d'ailleurs, car cette amine est très volatile et soluble dans l'eau.

45 g. de penténylamine fournissent dans ces conditions 6 g. seulement de méthylpyrrolidine ; compte tenu de l'amine récupérée, le rendement ne dépasse pas 24 0/0. Il se forme aussi des produits à point d'ébullition élevé, constitués vraisemblablement par l'enchaînement de plusieurs molécules d'amine.

2^e Essai. — Pour éviter la formation de ces composés, on a cherché à effectuer la cyclisation sous l'action de la chaleur seule.

En chauffant le bromhydrate de penténylamine au-dessus de 200° on obtient une forte proportion de produits résineux ; à température un peu plus basse, au contraire, les résultats obtenus sont excellents.

A 10 g. de penténylamine, on fait absorber 8 g. d'acide bromhydrique gazeux et on chauffe le tout pendant 8 heures à 180°-190° à l'ascendant. On ajoute alors un excès d'hydroxyde de sodium pulvérisé et on distille lentement jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien.

Au distillat, on ajoute une solution de 27 g. d'hydroxyde de potassium dans 180 cm³ d'eau, puis goutte à goutte 30 g. de chlorure de benzènesulfonyle ; on agite vigoureusement durant le temps de cette addition et on fait bouillir ensuite jusqu'à disparition de l'odeur du chlorure.

La sulfamide secondaire est extraite à l'éther : poids 24,2 g. soit un rendement de 92 0/0.

En acidulant la couche aqueuse pour libérer la sulfamide primaire, on obtient seulement un louche. La cyclisation est donc presque complète et si l'on ne tient pas à avoir de méthylpyrrolidine rigoureusement pure, on peut fort bien utiliser le produit brut après une simple rectification.

Hydrolyse de la sulfamide. — 24 g. de pyrrolidine-benzènesulfamide sont chauffés 3 heures en tube scellé avec 30 cm³ d'acide chlorhydrique 1/2, à 170°-180°. La solution obtenue est évaporée à sec dans le vide. Au résidu on ajoute un excès de potasse pulvérisée et on distille à sec.

Le distillat séché sur de la potasse fondue et rectifié donne 7,4 g. de méthylpyrrolidine ; rendement : 74 0/0, compté à partir de la penténylamine.



Liquide incolore, mobile, d'odeur vireuse. Bout à 96°-98° sous la pression normale.

D ₄ ¹⁵ = 0,822	n _D ¹⁶ = 1,42955.	Trouvé R.M. = 26,70.	Calculé R.M. = 26,60
Dosage alcalimétrique (phénolphthaléine).		Trouvé M = 85.	Calculé M = 85.
Dosage d'azote.		Calculé N 16,31.	Trouvé N 16,48.

Isomère de la pipéridine et de la penténylamine, la méthylpyrrolidine se différencie de ces deux composés par un point d'ébulli-

tion moins élevé : sa réfraction moléculaire est aussi beaucoup plus faible que celle de la penténylamine (R. M. = 28,23).

La méthylpyrrolidine avait déjà été préparée par divers auteurs (3) mais semble-t-il toujours avec de faibles rendements.

Cyclisation de la diallyléthylamine.

1. *Par chauffage du bromhydrate.* — A 20 g. de diallyléthylamine, on fait absorber 12 g. d'acide bromhydrique et on chauffe ensuite pendant 9 heures à 185°. Le produit résultant est distillé avec un excès de potasse et le distillat est traité par le chlorure de benzènesulfonyle comme dans le cas précédent. L'huile insoluble est extraite à l'éther : en lavant cet extrait étheré à l'acide chlorhydrique on n'enlève rien : *il ne s'est donc pas formé d'amine tertiaire.*

La couche alcaline, acidulée, ne donne aucune séparation d'huile ou de cristaux ; cependant, ceci ne prouve nullement qu'il ne reste plus d'amine primaire. On a vérifié en effet que la diallyléthylamine donnait une benzènesulfamide cristallisée (rendement 94 0/0) insoluble dans les solutions alcalines ; il ne s'agit pas de dibenzènesulfamide, comme il s'en forme parfois, car le produit traité par une solution alcoolique bouillante d'éthylate de sodium n'est nullement modifiée.

L'huile obtenue en évaporant l'extrait étheré (42 g., rendement 99 0/0) doit donc être constituée par un mélange de sulfamides primaire et secondaire.

26 g. de ce mélange ont été hydrolysés par 30 cm³ d'acide chlorhydrique 1/2 à 180° (4 heures en tube scellé). Le traitement déjà décrit à propos de la penténylamine nous a permis d'isoler 7,8 g. d'amine bouillant sans point fixe de 165° à 170° (rendement 63 0/0).

Hydrogénés en présence de noir de platine, 12,5 g. de ce produit ont absorbé 3650 cm³ d'hydrogène (à 20°) ; comme il ne peut s'agir que d'un mélange de diallyléthylamine (absorbant 44800 cm³ d'H₂ par mol.) et d'allylméthylpyrrolidine (absorbant seulement 22400 cm³ d'H₂), on calcule facilement que ce mélange renferme :

56 0/0 de diallyléthylamine ;

44 0/0 d'allylméthylpyrrolidine.

Ceci montre : a) que la méthode au benzènesulfochlorure est inapplicable à la séparation des amines de ce groupe ; b) que la cyclisation du bromhydrate de diallyléthylamine est beaucoup plus difficile que celle du bromhydrate de penténylamine et en tous cas ne fournit pas d'amine tertiaire.

2. *Par action successive de l'acide bromhydrique et des alcalis.* — Théoriquement une molécule d'amine devrait fixer 3 molécules d'hydracide ; en opérant en présence d'un peu d'eau et vers 120°, on arrive à faire absorber sensiblement cette quantité au bout de six heures.

Au produit de bromuration on ajoute un léger excès d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium et on porte à l'ébullition

pendant quelques instants. Après refroidissement les amines se séparent; on les extrait à l'éther.

La séparation des différents produits a été effectuée par la méthode classique au nitrite de sodium; la nitrosamine secondaire est décomposée par chauffage pendant quatre heures avec de l'acide chlorhydrique bouillant.

A partir d'une molécule de diallyléthylamine, on obtient dans ces conditions 6 g. d'amine secondaire et 40 g. d'amine tertiaire.

Allyl-3-méthyl-5-pyrrolidine $C_8H_{15}N$ (II).

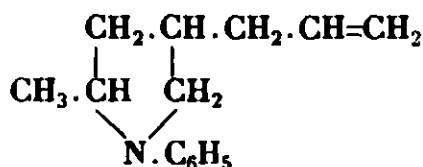
Liquide mobile, d'odeur vireuse, très persistante. Bout à 163° - 164° sous 764 mm. Peu soluble dans l'eau.

$D_4^{20} = 0,837$ $n_D^{20} = 1,44411$ Trouvée R. M. = 39,73 Calculée R. M. = 40,02
Dosage d'azote. Trouvé N 10,98. Calculé pour $C_8H_{15}N$ N 11,20.

Picrate $C_{14}H_{18}O_7N_4$. — Obtenu par addition de l'amine à la quantité calculée d'acide picrique en solution alcoolique bouillante. Cristallise par refroidissement. Fond à 116° - 117° .

Dosage d'azote. Trouvé N 16,02. Calculé pour $C_{14}H_{18}O_7N_4$ N 15,81.

Phényl-1-méthyl-2-allyl-3-pyrrolidine.



Le dérivé phénylé à l'azote de l'allylméthylpyrrolidine s'obtient directement à partir de l'allyl-2 dibromo-1.4-pentane, qui se forme accessoirement dans la préparation du bromure de diallyléthyle (1).

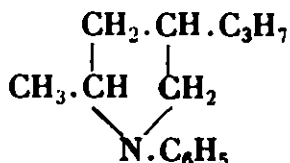
A 46 g. d'allyl-2-dibromo-1.4-pentane, on ajoute une solution de 48 g. d'aniline (3 mol.) dans 45 cm³ d'alcool; on maintient 4 heures au bain-marie bouillant, puis on chasse l'alcool. Le résidu est repris par l'eau et on met les amines en liberté par addition d'un excès de potasse. L'huile brune qui se sépare est séchée sur la potasse fondue, puis rectifiée.

On isole ainsi 22 g. de phényl-1-méthyl-2-allyl-3-pyrrolidine (rendement 65 0/0) bouillant à 162° sous 15 mm. Liquide incolore présentant une légère fluorescence bleue (devenant intense à la lumière de Wood). Son odeur nullement désagréable rappelle celle de la diéthylaniline.

$D_4^{20} = 0,976$ $n_D^{20} = 1,55635$. Trouvé R. M. = 66,23. Calculé R. M. = 66,06.
Dosage d'azote. Trouvé N 7,18. Calculé pour $C_{14}H_{18}N$ N = 6,97.

Picrate. — Paillettes jaunes fusibles à 116 - 117° .

Dosage d'azote. Trouvé N 13,09. Calculé pour $C_{20}H_{22}O_7N_4$ N 13,02.

Phényl-1-méthyl-2-propyl-3-pyrrolidine.

En vue de vérifier la présence d'une double liaison allylique dans l'amine précédente, on l'a hydrogénée à l'aide d'un noir de platine très peu actif; 7 g. d'amine ont fixé ainsi 840 cm³ d'hydrogène (T = 11°) en 20 min. (volume théorique 811 cm³).

La phényl-1-méthyl-2-propyl-3-pyrrolidine bout à 160°-161° sous 12 mm. C'est un liquide incolore, ne présentant plus aucune fluorescence.

$D_{15}^{10,5} = 0,964$ $n_D^{10,5} = 1,54437$ Trouvé R. M. = 66,51 Calculé R. M. = 66,53.

Dosage d'azote. Trouvé N 6,63. Calculé pour C₁₄H₁₉N N 6,60.

Picrate. — Fusible à 107-108°.

Dosage d'azote. Trouvé N 12,47. Calculé pour C₂₀H₂₅O₇N₃ N 12,96.

Endométhylène-1.4-diméthyl-2.5-pipéridine C₈H₁₅N (III).

Nous avons vu que cette base se formait avec un rendement de 32 0/0 dans la cyclisation de la diallyléthylamine.

C'est un liquide incolore, jaunissant à l'air, et possédant une odeur vireuse, analogue à celle des Solanées. Bout à 154-156°.

Ses constantes s'accordent bien avec la formule III.

$D_{15}^{15} = 0,890$ $n_D^{15} = 1,54942$ Trouvée R. M. = 38,49. Calculée R. M. = 38,60.

Avec une double liaison la réfraction moléculaire serait en effet de 40,02.

Dosage d'azote. Trouvé N 11,44. Calculée pour C₈H₁₃N N 11,20.

La passivité de ce composé vis-à-vis du chlorure de benzène-sulfonyle et de l'acide nitreux établit l'absence d'hydrogène lié à l'azote. Son point d'ébullition, voisin de celui de la diallyléthylamine et de l'allylméthylpyrrolidine, montre qu'il ne s'agit pas de produit de condensation.

On a vérifié d'ailleurs que ce composé ne fixait pas d'hydrogène en présence de noir de platine.

Chloroplatinate. — Aiguilles orangées, assez solubles dans l'eau. Se décompose avant de fondre.

Dosage de platine. Trouvé Pt 29,29 Calculé pour C₁₆H₂₁N₂Cl₂Pt Pt 29,54.

Picrate. — Cristallise facilement de ses solutions alcooliques en aiguilles jaunes fusibles à 246°.

Dosage d'azote. Trouvé N 13,92 Calculé pour C₁₄H₁₈O₇N₃ N 13,81.

L'iodométhylate, l'oxalate acide et les autres sels comme le sulfate, le tartrate... ne se prêtent pas à l'identification de ce composé, parce que trop solubles dans l'eau ou même déliquescents.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) R. PAUL et R. COTTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 5, 933.
 (2) KHARASCH et MAYO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2468.
 (3) TAPPEL et FENNER, *Ber.*, 1898, 31, 906. — VON BRAUN, *Ber.*, 1910, 43, 2864. — LA FORGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, 50, 77. — DE JONO et WILBAUT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1930, 49, 237.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 61. — Transformation de composés possédant deux fonctions phénol ou thiophénol en leur dérivé monométhylé. Application à la synthèse du bis-méthylmercapto-2.6-thianthrène; par P. RUMPF.

(13.11.1939.)

L'action du sulfate de méthyle sur la dithiorésorcine peut fournir un rendement en monoéther supérieur à 60 0/0. Traité par l'acide sulfurique concentré ce *m*-méthylmercaptothiophénol donne, après reprise par l'eau, une quantité appréciable de bis-méthylmercapto-2.6-thianthrène.

On sait que, pour méthyler les phénols ou les thiophénols, il est particulièrement commode de les dissoudre dans une lessive alcaline, et d'ajouter progressivement du sulfate de méthyle à cette solution vigoureusement agitée, en évitant toute élévation de température. J'ai vérifié qu'à partir de composés renfermant 2 fonctions phénol ou thiophénol, l'emploi de proportions convenables de soude et de sulfate de méthyle donne un mélange dans lequel prédomine le dérivé monométhylé. On utilisera, de préférence, 1,2 mol, de soude et 120 cm³ de sulfate de méthyle par mol./g. de diphenol.

Mentionnons, à titre d'exemple, que 110 g. d'*hydroquinone*, dissous dans 400 cm³ d'eau et 120 cm³ de soude décanormale, traités par 100 cm³ de sulfate de méthyle, ont fourni, après redistillation des produits de la réaction, 21 g. d'éther diméthylque fondant à 56° (rendement 15 0/0) et 43,5 g. de monoéther fondant à 53° (rendement 35 0/0). Le rendement en monoéther a d'ailleurs été augmenté de 7 g. par déméthylation partielle du diéther obtenu: chauffage des 21 g. de produit avec 16 g. de chlorure d'aluminium, en présence de 16 cm³ de benzène, vers 75°, jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique; reprise par l'eau, puis par le benzène; séparation du mélange.

J'ai mis en jeu une mol./g. de *résorcine* et 120 cm³ de sulfate de méthyle. Les rendements directs de la méthylation se sont élevés respectivement, pour le di- et pour le monoéther, à 25 0/0 et 43 0/0.

Voici le détail des opérations effectuées sur de la *dithiorésorcine*, préparée à partir du sel de sodium de l'acide *m*-benzène disulfonique (1). On dissout 40 g. de dithiorésorcine dans 120 cm³ d'eau et 34 cm³ de soude décanormale et on ajoute peu à peu, en refroidissant, 34 cm³ de sulfate de méthyle. Quand tout ce réactif a été introduit, on continue à agiter, pendant une demi-heure, le ballon bouché. Après addition d'un excès d'acide, les eaux-mères sont épuisées au moyen d'éther. La couche étherée est agitée avec 200, puis 100 cm³ de soude 3,3 N; elle est décantée et séchée sur du sulfate de sodium. On chasse l'éther et on distille la diméthylthiorésorcine, déjà décrite (2). Eb. 148-150°. Rendement 20 0/0.

La phase aqueuse est traitée par un excès d'acide chlorhydrique et épuisée par de l'éther. Cette 2^e solution étherée est lavée à l'eau, séchée. Après départ de l'éther, le résidu est fractionné très lentement. Il fournit, entre 120 et 135°, 2,5 g. d'un mélange renfermant un peu de dithiorésorcine inaltérée (Eb₁₇: 123°). On a surtout du monoéther qui passe ensuite pur (Eb₁₇: 136-137°). Rendement 28 g. (63 0/0). La méthylation directe constitue donc une excellente méthode de préparation de ce composé, inconnu jusqu'ici.

Une distillation à point fixe n'est pas un critère absolu de pureté. Mais j'ai dissous 1,044 g. de monométhylthiorésorcine (P. M. 156) dans 75 cm³ d'alcool à 95° et j'ai étendu cette solution à 125 cm³, au moyen d'eau. Un titrage par de la potasse décinormale, en présence de phthaléine, a montré que la liqueur avait bien le titre prévu.

C₈H₆S₂. Titre calculé : 0,0535 N. Titres trouvés : 0,0537 et 0,0532 N.

Recherches sur la synthèse de dérivés disubstitués du thianthrène

— Le thiophénol, les thiocrésols, le *m*-méthoxythiophénol fournissent peu à peu des solutions d'un bleu intense dans l'acide sulfurique concentré. Si on jette le liquide obtenu dans de l'eau glacée, il se forme un précipité qui se décolore rapidement et dont on peut extraire, au moyen d'acide acétique, une certaine quantité de thianthrène ou d'un dérivé méthylé ou méthoxylé (3) (4). K. Fries a montré qu'inversement les solutions de dérivés du thianthrène dans les acides se colorent en présence d'air, et même à l'abri de l'air lorsque l'acide utilisé peut agir comme oxydant.

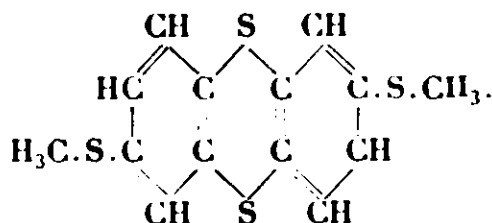
Pour préparer les matières premières nécessaires à une étude physicochimique de ces sels colorés, j'ai traité divers thiophénols par l'acide sulfurique, en suivant les indications données par Fries (3) (4). Les rendements sont généralement faibles (10 à 30 0/0). Signalons incidemment que la réduction des chlorures d'acides sulfoniques par le zinc est la seule méthode de synthèse qui ait permis d'obtenir aisément les importantes quantités de thiophénols exigées par ce travail.

Comme la condensation du *m*-thiocrésol ou du *m*-méthoxythiophénol, celle du monoéther méthylique de la dithiorésorcine peut être effectuée à la température du laboratoire, par de l'acide sulfurique concentré commercial, dit à 66° Bé.

Cet acide transforme le *p*-thiocrésol en une huile qui, soumise

à un essai de distillation sous pression réduite, libère des quantités appréciables de *p*-thiocrésol. La présence d'un peu d'anhydride favorise la formation de diméthyl-2.6-thianthrène : avec de l'acide pour Kjeldahl, le rendement atteint presque 50 0/0. Le *p*-méthoxythiophénol devrait, de même, donner du diméthoxy-2.6-thianthrène, comme le dérivé méta correspondant ; mais, à froid, il colore à peine l'acide sulfurique à 66° Bé, et, dans l'oléum, on a une solution verte qui ne précipite pas par addition d'eau. Si on chauffe le mélange sulfurique au bain-marie, pendant une douzaine d'heures, il prend une teinte verte intense qui indique vraisemblablement la formation d'un dérivé de l'isothianthrène. Après reprise par l'eau, on ne peut extraire du précipité que des traces intimes de diméthoxy-2.6-thianthrène : l'abondant résidu brun, difficilement fusible, est pratiquement insoluble dans le chloroforme ou dans l'acide acétique bouillants.

Bis-méthylmercapto-2.6-thianthrène.



Le mode opératoire décrit par Fries (4), dans un cas analogue, fournit, à partir de l'éther monométhylque de la dithiorésorcine, un rendement d'environ 20 0/0 en produit parfaitement blanc, recristallisé dans l'acide acétique pur jusqu'à point de fusion constant (144°,5).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. BOUBOIS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1899, 18, 444.
- (2) Th. ZINCKE et O. KRÜGER, *Ber.*, 1912, 45, 3474.
- (3) K. FRIEß et W. VOLK, *Ber.*, 1909, 42, 1170-1176.
- (4) K. PRIES et E. ENGELBERTZ, *Ann.*, 1914, 407, 194-228.

(Institut de Chimie de Paris. Laboratoire de Perfectionnement.)

N° 62. — Préparation, à l'état pur, de quelques dérivés substitués de la benzidine ; par P. RUMPF

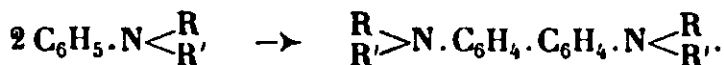
(13.11.1939.)

Les composés suivants ont été préparés et purifiés : diphenylbenzidine et dimethyldiphenylbenzidine symétriques, tétraméthylbenzidine, tétraphenylbenzidine, tétraparatolylbenzidine. Le détail des conditions opératoires et les rendements sont indiqués.

Ce travail met au point la préparation de quelques dérivés substitués de la benzidine qui ont été ensuite purifiés avec le plus grand soin, en vue de l'étude des propriétés magnétiques de leurs produits d'oxydation colorés.

J'ai utilisé les deux méthodes classiques :

1° Oxydation d'une amine aromatique non substituée en para :



2° Condensation d'une diarylamine avec le diiodo-4.4'-biphényle.

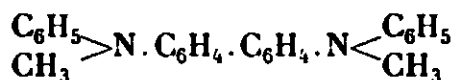
Il y a intérêt à employer la première méthode, lorsque l'amine aromatique correspondante est facilement accessible. Le mode opératoire proposé par Marqueyrol et Muraour (1), pour passer de la diphenylamine à la diphenylbenzidine symétrique, peut être étendu à d'autres arylamines solubles dans les acides dilués : diméthylaniline, méthyldiphenylamine. Ce procédé, particulièrement avantageux, fournit aisément un excellent rendement en substance pure. Avec la triphenylamine dont le chlorhydrate est complètement hydrolysé en milieu aqueux faiblement acide, il faut au contraire opérer dans de l'acide acétique cristallisable et la purification est laborieuse (2).

L'emploi de la seconde méthode (3) s'impose pour les autres tétraarylbenzidines, pour le tétraparatolylbenzidine par exemple.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Diphenylbenzidine. — Le produit brut et sec, obtenu en suivant exactement les indications de Marqueyrol et de Muraour (1), a été placé dans un Soxhlet et épuisé au moyen de toluène. Après deux recristallisations dans ce solvant, la diphenylbenzidine symétrique, d'un blanc très légèrement grisâtre, fond entre 251 et 252°. Rendement à partir de la diphenylamine : 45 0/0.

Diméthyldiphenylbenzidine.



La méthyldiphenylamine nécessaire à cette préparation (Eb₂₂ : 165-167°) se forme lorsqu'on traite la diphenylamine par le sulfate de méthyle, comme l'indique Wieland (4).

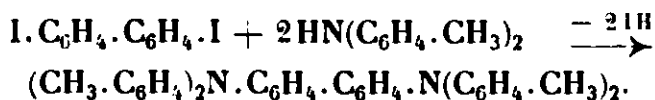
On dissout, d'une part, 21,6 g. (env. 1/8 mol.) de cette amine tertiaire dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable et d'autre part, 12,5 de bichromate de sodium dans un mélange de 18,5 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 550 cm³ d'eau. Ces solutions sont introduites successivement, à froid et très rapidement, dans 125 cm³ d'acide sulfurique à 66° B^e étendus par 375 cm³ d'eau. Après une brève agitation, le mélange devient pourpre. Au bout d'une demi-

heure environ, on ajoute 650 cm³ d'eau renfermant 60 g. de métabisulfite. Dans le liquide qui se décolore instantanément, apparaît un abondant précipité, tout d'abord verdâtre, mais parfaitement blanc après deux heures de chauffage dans son eau-mère, au bain-marie. Le dérivé de la benzidine est alors essoré, lavé à l'eau, séché, placé dans un soxhlet et épuisé par le toluène bouillant, opération beaucoup plus rapide que dans le cas de la diphenylbenzidine. Après 2 recristallisations dans le toluène et 1 dans un mélange de toluène et d'alcool, la poudre, devenue incolore, fond entre 172 et 173°. L'acide acétique bouillant peut être utilisé comme solvant; l'amine reprécipite à froid, légèrement colorée en bleu verdâtre (P. F. 172°).

Tétraméthylbenzidine. — On connaît de nombreux modes de formation de cette diamine. J'ai constaté que, pour l'obtenir pure, il est particulièrement avantageux d'oxyder la diméthylaniline par le bichromate, en solution acide, diluée et froide. Pour 45 g. de diméthylaniline, on doit utiliser des quantités de chacun des autres réactifs triples de celles qui sont indiquées à propos de la préparation précédente. Après 2 heures de chauffage au bain-marie, le bisulfite décolore presque complètement la solution, primitivement orangée. Pour précipiter la tétraméthylbenzidine, nettement basique, on neutralise ensuite au moyen d'une lessive de soude concentrée (env. 1,5 l. de soude approximativement décanormale). Le précipité devient presque incolore si on a soin de le maintenir en contact avec son eau-mère, vers 80°, pendant 2 heures; il est nécessaire de l'essorer à chaud, pour éviter toute cristallisation de sulfate de sodium. Après plusieurs lavages, il est séché, mis dans un soxhlet et épuisé à l'aide de benzène, ce qui est assez long car de l'hydroxyde de chrome colmate la cartouche filtrante en carton. On concentre la solution; on laisse refroidir; les cristaux d'un jaune très clair, sont recueillis et soumis à un nouvel épuisement par le benzène, dans une cartouche neuve. Après recristallisation, la substance doit être séchée dans le vide. Rendement: 14 g. (env. 30 0/0) P. F. 198°.

Dans le chloroforme, le brome donne un précipité vert et, dans l'alcool méthylique, l'introduction progressive de cet oxydant fournit une solution vert vif, puis jaune orangé. En solution aqueuse on observe immédiatement la formation du sel jaune.

Tétraphénylbenzidine. — L'oxydation par le bichromate peut être effectuée, en solution très diluée, dans de l'acide acétique cristallisable. Le mode opératoire indiqué par H. Wieland (2) a fourni un produit grisâtre encore impur (P. F. 215°), avec un rendement de 20 0/0 à partir du triphénylamine pure (P. F. 128°). Pour éliminer les dernières traces de fer ou de chrome, je dissous 4,5 g. de tétraphénylbenzidine dans 75 cm³ de benzène. Après addition de 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, le benzène est chassé et l'amine précipite lentement dans la solution refroidie. Cette opération est renouvelée et suivie d'une cristallisation dans 35 cm³ de benzène additionnés de 20 cm³ d'alcool. Le produit est séché au dessiccateur à vide, sur de l'acide sulfurique. Rendement: 3,5 g. P. F. 227° Incolore.

Tétraparatolybenzidine

On prépare le *diiodo-4.4'-biphényle* à partir de benzidine commerciale, par la réaction de Sardmeyer (5). La masse brute, de couleur ocre, est trop peu soluble dans l'acide acétique pour que des quantités appréciables puissent être recristallisées dans ce solvant qui, d'ailleurs, élimine assez mal les impuretés colorées. J'ai obtenu 40 g. de substance incolore, très pure, en faisant subir au produit un long entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, dans un ballon tubulé entouré d'un bain d'huile maintenu entre 200 et 220°. Les vapeurs étaient condensées dans une sorte de vase de Dewar en pyrex entre les deux parois duquel circulait de l'eau froide. La tubulure du ballon doit avoir le plus grand diamètre possible et il est nécessaire de racler fréquemment le dépôt blanc, afin d'éviter tout danger d'obturation. P. F. 207-208°; 50 0/0 du rendement théorique à partir de la benzidine.

On peut obtenir facilement d'importantes quantités de *p.p'-ditolylamine* en faisant bouillir, à reflux, pendant une soixantaine d'heures, sous la pression atmosphérique, un mélange de 4 mol./g. de paratoluidine et de 3 molécules de chlorhydrate de paratoluidine. La température du liquide en ébullition s'élève peu à peu de 210 à 220°. On jette ensuite la masse chaude dans 4 litres d'eau; on ajoute, vers 80°, 250 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, l'amine secondaire est essorée, lavée à l'eau, à l'acide chlorhydrique dilué, et fondue sous 700 cm³ d'eau. On la sépare de cette dernière eau de lavage et on l'entraîne par de la vapeur surchauffée, hors d'un ballon plongé dans un bain d'huile à 180°. Le rendement atteint près de 25 0/0 par rapport à la paratoluidine mise en jeu (55 0/0 par rapport à la paratoluidine non récupérée après alcalinisation des eaux-mères et entraînement à la vapeur). Une recristallisation dans l'alcool à 95° fournit des aiguilles très blanches. P. F. 79°.

Pour préparer la *tétraparatolybenzidine*, on chauffe à reflux, pendant 15 heures, 18 g. de diiodobiphényle avec 21 g. de ditolylamine, dans 120 cm³ de nitrobenzène sec, en présence de 22,5 g. de carbonate de potassium pulvérisé et de 0,3 g. de poudre de cuivre. Le nitrobenzène est ensuite entraîné à la vapeur. Il reste une résine noire qui devient cassante lors du refroidissement. L'eau est décantée. Pour en éliminer les dernières traces, on dissout la masse brute dans 500 cm³ de benzène et on chasse par distillation la moitié de ce solvant; cette opération est éventuellement renouvelée 2 ou 3 fois, jusqu'à ce que le benzène qui distille ne soit plus trouble. On filtre à chaud, on concentre à 100 cm³ environ et on favorise la cristallisation par addition de 50 cm³ d'alcool à 95°. Après essorage, l'évaporation du mélange de solvants donne un résidu qui est dissous, à chaud, dans 50 cm³ de benzène et 50 cm³ d'alcool, et qui fournit un 2° jet. Tous ces cristaux, encore

verdâtres, sont placés dans un soxhlet et épuisés par de l'acide acétique pur. Le précipité est redissous dans 70 cm³ de benzène ; on ajoute 70 cm³ d'acide acétique et on distille le benzène ; la tétratosylbenzidine précipite lentement après refroidissement. Une cristallisation dans l'alcool amylique et une nouvelle cristallisation dans un mélange de benzène et d'acide acétique fournissent enfin une poudre jaune clair qui retient du benzène et qui fond vers 120°. Un séjour de plusieurs semaines dans un dessiccateur à vide élève le point de fusion jusqu'à 210°.

Analyse (Kjeldahl) : trouvé N 5,07 ; calculé N 5,15.

Si le séchage est effectué à l'air, dans une capsule placée sur un bain-marie, le produit, devenu gris très clair, fond à 214-215°. Ce point de fusion n'est pas modifié par de nouvelles cristallisations ou par un séchage prolongé à plus haute température, sur le bloc Maquenne par exemple. Rendement : 6 g. (environ 25 0/0).

En solution dans le mélange de benzène et d'alcool, le tétratosylbenzidine présente une fluorescence verte, moins éclatante que la fluorescence violette du dérivé tétraphénylé. Par oxydation dans le chloroforme, au moyen d'iode et de perchlorate d'argent, les deux dérivés fournissent successivement un sel jaune d'or et un sel bleu, particulièrement stables dans le cas de la tétraparatolylbenzidine.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) MARQUEYROL et H. MURAOUR, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1914, 15, 191.
- (2) H. WIELAND, *Ber.*, 1913, 46, 3301.
- (3) J. PICCARD, *Helv. Chim. Acta*, 1924, 7, 798.
- (4) H. WIELAND, *Ber.*, 1919, 52, 890.
- (5) C. WILLGERODT et G. HILGENBERG, *Ber.*, 1909, 42, 3826.

(Institut de Chimie de Paris. Laboratoire de Perfectionnement.)

N° 63. — Recherche sur les relations entre la fluorescence et la constitution chimique du laccol, du moréacol et de leurs dérivés (1) ; par M. Gorge BROOKS.

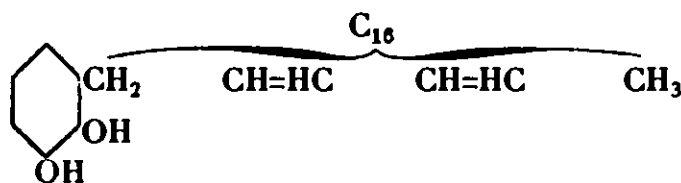
(10.11.1939.)

Le laccol et le moréacol isolés de divers arbres à laque d'Indochine sont des orthodiphénols à longue chaîne latérale éthylénique en C₁₄. Excités par la raie 3650 Å de Hg ils présentent une fluorescence d'un bleu intense. Cette intensité augmente si l'on bloque les fonctions phénoliques par des groupes -CH₃ ou -OCOCH₃. Les spectres de fluorescence déterminés sur ces dérivés révèlent des structures caractéristiques. Ces groupes semblent intervenir seulement dans la structure de ces spectres.

L'auteur met en évidence que la fluorescence de ces polyphénols et de leurs dérivés est due à l'influence des doubles liaisons -CH=CH- -CH=HC- de la chaîne latérale malgré la présence des OH phénoliques et même malgré l'éthérification de ces derniers. Ce qui permet de répondre à certaines hypothèses non encore élucidées au point de vue de la fluorescence.

De nombreux auteurs se sont occupés des rapports existant entre la fluorescence et la constitution chimique des corps organiques. Des recherches effectuées dans ce sens par Meyer, Kauffmann, Ley et Engelhart, Francesconi et Bargellini (2), sur des corps en solution, puis par E. Bayle, R. Fabre et H. George (3) et par A. Andant (4) sur des alcaloïdes cristallisés. Les résultats de ces travaux ont fourni déjà un large champ d'investigation, mais le nombre des corps examinés est trop restreint pour qu'on puisse, en général, admettre diverses théories anciennement proposées. On est surpris lorsqu'on passe d'une série de corps à une autre, de voir que les données sont assez contradictoires et qu'elles n'obéissent pas souvent à la loi de la fluorescence établie. C'est le cas des polyphénols sur lesquels on possède très peu de renseignements et encore moins sur les polyphénols à chaîne latérale éthylénique.

On sait que le laccol (5, 6) et le moréacol (7) isolés du latex de divers arbres d'Indochine sont des orthodiphénols à longue chaîne



Laccol

Le moréacol possède un groupement CH_2 en plus que le laccol dans sa chaîne latérale.

latérale éthylénique en C_{16} (11). Ces corps examinés au microfluoroscope de Reichert présentent une fluorescence d'un bleu intense. Jusqu'à présent ils sont très peu connus en raison de leur isolement pénible (5). Par leur structure moléculaire on voit, *a priori*, qu'il existe une relation étroite entre leur constitution chimique et leurs spectres de fluorescence. L'étude chimique et spectrographique suivante va nous renseigner, en même temps, sur le rôle que jouent les doubles liaisons et les hydroxyles phénoliques en ortho.

Les spectrogrammes du laccol et du moréacol obtenus avec la technique que j'ai déjà décrite (8) révèlent des bandes continues qui sont étalées dans la région visible du spectre, sans structure spéciale. L'éthérification de la fonction phénolique par un groupe méthyle $-\text{CH}_3$ (*) ou acétyl $-\text{OCOCH}_3$ renforce le spectre de fluorescence initial qui présente des structures très caractéristiques vers les grandes longueurs d'onde. Les spectres de fluorescence obtenus sur plaque sensible Agfa Isochrome sont régulièrement

(*) Le diméthyllaccol a pu être obtenu assez facilement en méthylant une seconde fois dans les conditions que j'ai décrites (9) et après 4 distillations successives. Les constantes sont sensiblement les mêmes et le dosage des groupes méthoxyle par la méthode Zeisel en utilisant un appareil perfectionné (10) donne des chiffres très satisfaisants.

Pour le diméthyl moréacol on a suivi la même technique, mais le manque de substance n'a pas permis la détermination de son spectre. Examiné au microfluoroscope de Reichert, ce dérivé présente une fluorescence d'un bleu ciel intense.

constants à la condition de ne pas laisser irradier les produits plus d'une demi-heure. Pour le laccol et le moréacol, on scelle sous vide de 0,05 mm. les tubes de quartz transparent en présence de CO_2 ou de H_2 , après 4 rectifications, pour éviter l'affaiblissement de la fluorescence par oxydation rapide.

Voici les tableaux, les courbes microphotométriques et les photographies de ces déterminations spectrales. On trouve dans le tableau I les principales données numériques et dans le tableau II tous les détails des bandes. Les longueurs d'onde indiquées pour chaque corps correspondent au début du spectre, au maximum secondaire, aux intensités maxima de la lumière émise et à la fin du spectre.

TABLEAU I.

Principales données numériques.

Substance	Formule	Couleur		Excitation Hg 365. Pose 15 m.	
		naturelle	fluorescence	bandes continues $3\text{ m}\mu$	petites bandes $3\text{ m}\mu$
Laccol....	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Jaune paille	Bleu violacé	419-426-433	0
Diacétyllaccol....	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCOCH}_3)_2\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Jaune citron	Bleu vert intense....	446-455-465	537-540,5
Diméthyllaccol....	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	—	Bleu ciel intense....	455	533-537
Moréacol..	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_{20} \end{smallmatrix} \right\rangle$	—	—	424-431-438	0
Diacétylmoréacol.	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCOCH}_3)_2\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_{20} \end{smallmatrix} \right\rangle$	—	—	$\left\{ \begin{smallmatrix} 456 \\ + 2 \text{ cannelures} \\ 394 \text{ et } 419 \end{smallmatrix} \right\}$	540-543

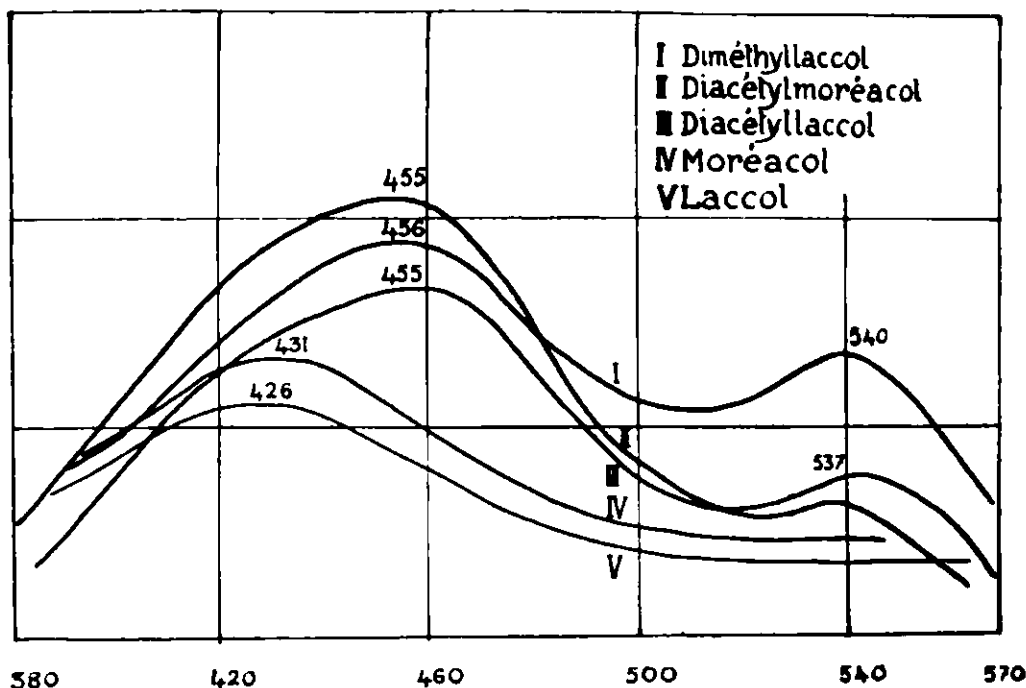


Fig. 1.

Courbes microphotométriques des spectres de fluorescence.

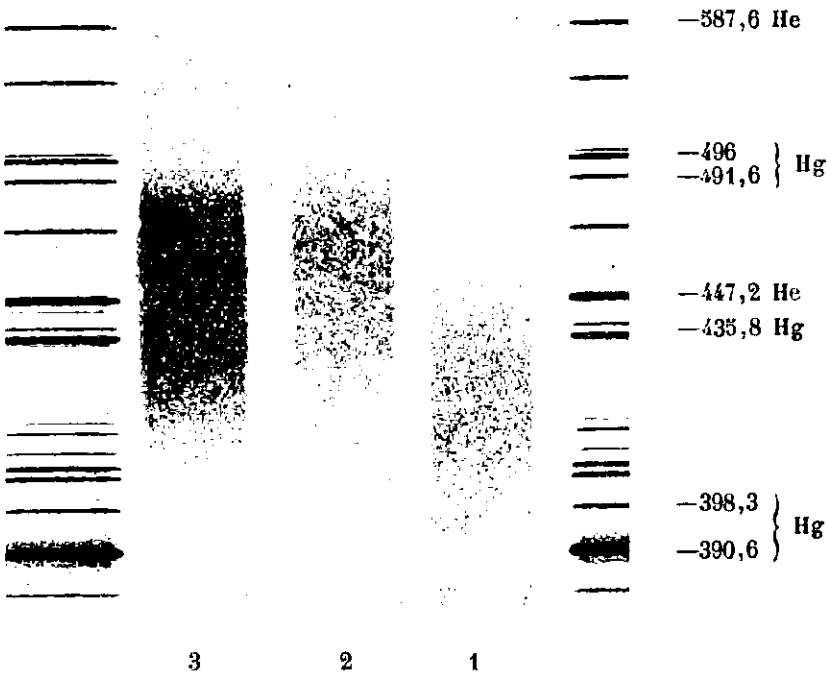


Fig. 2.

Spectre de fluorescence du laccol (1), du diacetyl-laccol (2) et du dimethyl-laccol (3) photographiés sur la même plaque sensible Agfa Isochrome dans les conditions identiques d'excitation, de temps de pose.

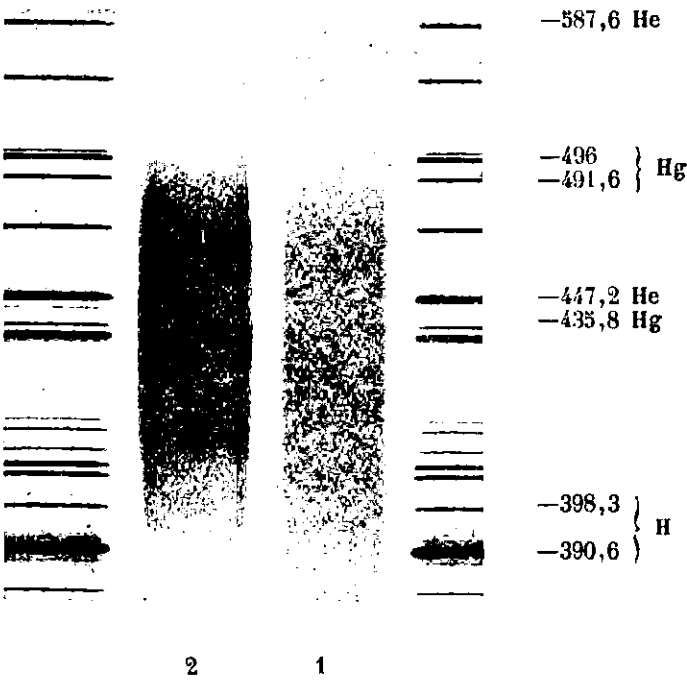


Fig. 3

Spectres de fluorescence du moréacol (1), du diacetyl-moréacol (2), même condition que Fig. 2.

L'examen des données numériques, des courbes microphotométriques et des photographies ci-dessus montre que, pour les dérivés

de ces polyphénols, il y a apparition, pour chaque bande continue de fluorescence, d'une petite bande très marquée se déplaçant vers les grandes longueurs d'onde, exception faite pour le diacétylmoréacol, dont la bande continue présente deux cannelures caractérisées par deux axes $394 \text{ m}\mu$ et $419 \text{ m}\mu$.

Cette apparition paraît être provoquée par la substitution des groupes méthyle et acétyle à l'hydrogène du noyau. Ces groupements $-\text{CH}_3$ et OCOCH_3 semblent intervenir dans la structure des spectres de fluorescence.

Quant à l'intensité, elle n'est pas due à ces fluorophores, comme on l'avait signalé dans certains cas (2, 3, 4), mais bien à des doubles liaisons éthyléniques. En effet, l'hydrogénation catalytique du laccol, du moréacol et de leurs dérivés (6, 7, 9), en présence du

TABLEAU II.

figurant les positions spectrales des maxima d'intensité des bandes de fluorescence.

		$3 \text{ m}\mu$
Laccol	Début du spectre.....	515
	Maximum secondaire.....	441
		433
	Maximum d'intensité.....	426
		419
		413
Diacétyllaccol.....	Maximum secondaire.....	407
	Fin du spectre.....	372
	Début du spectre.....	575
	Maximum d'intensité.....	540,5
		537
	Maximum secondaire.....	465
Diméthyllaccol.....	Maximum d'intensité.....	455
		446
	Maximum secondaire.....	446
	Fin du spectre.....	389
	Début du spectre.....	575
	Maximum d'intensité.....	537
Moréacol		533
	Maximum d'intensité.....	445
		447
	Maximum secondaire.....	417
		411
	Fin du spectre.....	389
Diacétylmoréacol ...	Début du spectre.....	537
	Maximum secondaire.....	455
		416
	Maximum d'intensité.....	438
		431
		434
Diacétylmoréacol ...	Maximum secondaire.....	416,5
		410
	Fin du spectre.....	380
	Début du spectre.....	575
	Maximum d'intensité.....	543
		540
Diacétylmoréacol ...	Maximum secondaire.....	466
		465
	Maximum d'intensité.....	458
	Deux cannelures.....	419
		394
	Fin du spectre.....	389

noir de platine, fait disparaître la presque totalité de la fluorescence, à l'état cristallisé aussi bien qu'en solution dans des solvants organiques. L'influence des doubles liaisons est nettement démontrée malgré la présence des hydroxyles phénoliques en ortho.

Il ressort de ces faits que la fluorescence de ces polyphénols est intimement liée aux doubles liaisons de la chaîne latérale en C₁₆ et qu'ils présentent un nouveau type de corps répondant à certaines hypothèses non encore élucidées au point de vue de la fluorescence.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ce mémoire est le développement d'une note publié l'année dernière. Georges BROOKS, *C. R.*, 1938, 207, 726.

(2) MEYER, Z. *Phys. Chem.*, 1897 24. — KAUFFMANN, B., 1907, 50, 515. — LEY et ENOELHART, B., 1908, 41, 2988. — FRANCESCONI et BAROELLINI, *Atti Lincei*, 2^e série, 1906, 15, 184.

(3) E. BAYLE, R. FAERE et H. GEORGE, *Bail. Soc. Chim.*, 4^e série, 1925, 37, 89.

(4) A. ANDANT, Thèse Doct. Pharm., Paris, 1927; *Bail. Se. Pharm.*, 1930, 37, 18.

(5) Gab. BERTRAND, *C. R.*, 1894, 118, 1215; 1895, 120, 266; 1896, 122, 1132; *Ann. Chim., Phys.*, 7^e série, 1897, 12, 115.

(6) Gab. BERTRAND et Georges BROOKS, *C. R.*, 1932, 195, 405; *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1933, 53, 432; *Ann. Inst. Pasteur*, 1933, 50, 763. Congrès de Chimie Industrielle, Prague, 1932.

(7) Gab. BERTRAND et Georges BROOKS, *C. R.*, 1933, 197, 661; *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 1934, 1, 189; *Ann. Inst. Pasteur*, 1934, 52, 68.

(8) Georges BROOKS, *C. R.*, 1937, 205, 1465; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1938, 20, 498.

(9) Georges BROOKS, Laque d'Indochine, n° 94, Laccase et Laccol Hermann et C^o, édit., Paris 1934. *La Nature*, n° 3011, 15 octobre 1937, p. 359.

(10) Gab. BERTRAND et Georges BROOKS, *Ann. Comb. Liq.*, 1938, 2, 287-298; *Ann. des Ferm.*, 1938, 4, 534-546.

(11) Des modifications à cette formule viennent d'être suggérées par Gab. BERTRAND, J. BACKER et H. HAACK, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 1939, 6, 1670.

(Institut Pasteur, Laboratoire de Chimie biologique, Paris.)

N° 64. — Sur les modifications des spectres de fluorescence et de la structure moléculaire du laccol, du moréacol et de leurs dérivés irradiés; par M. Georges BROOKS.

(10.11.1939.)

Les spectrogrammes du laccol, du moréacol et de leurs dérivés irradiés subissent des modifications profondes. Par l'étude systématique de ces variations l'auteur a pu, en utilisant des méthodes microchimiques particulières, isoler seulement du diacétyllaccol

$C_6H_3(OCOCH_3)_2C_{10}H_{20}$ un nouveau corps cristallisé en lamelles blanches fluorescentes fondant à $+48^\circ$ (corr.). Ce qui fait supposer un changement de la structure moléculaire de ce corps irradié.

Antérieurement (1) il a été signalé que les spectres de fluorescence du laccol, du moréacol et de leurs dérivés commencent à changer de structure si l'on dépasse le temps de pose de plus d'une demi-heure. Lorsqu'on soumet ces polyphénols à l'irradiation prolongée par la raie 3650 Å du mercure, filtrée et concentrée avec une lentille en quartz et que l'on examine les différents spectres de fluorescence, en fonction du temps, on constate qu'ils subissent des modifications profondes. Il faut environ 6 heures, temps optimum déterminé, pour qu'on puisse observer des structures remarquables. L'allure des courbes microphotométriques des spectres reste pour ainsi dire la même que celles déjà indiquées (2), seuls les maxima d'intensité de la bande continue se déplacent vers les courtes longueurs d'onde, tandis qu'il y a un décalage des axes des petites bandes vers les grandes longueurs d'onde. La densité photographique des spectres est fortement augmentée excepté pour le laccol et pour la petite bande du diacétyllaccol qui présentent au contraire un affaiblissement marqué.

On observe que dans le spectre du moréacol il y a apparition d'une bande étroite ayant pour maxima 540 mμ (voir fig. 1). Il est à remarquer que ce corps possède un groupement CH_2 en plus que le laccol dans sa chaîne latérale éthylénique.

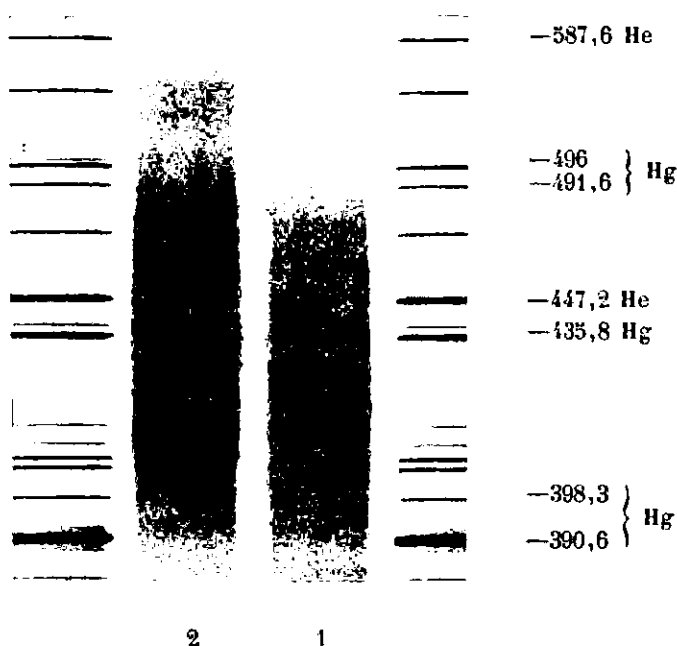


Fig. 1.

(1) Spectre de fluorescence du moréacol irradié.

Remarquer l'apparition de la petite bande vers les grandes longueurs d'onde.

Voici les principales données numériques enregistrées :

Substance	Formule	Couleur de la fluorescence après 6 h. irradiation	Excitation Hg 365. Pose 20 m.	
			Axes	
			Bandes continues 3 m μ	Petites bandes 3 m μ
Laccol.....	$C_6H_3(OH)_3C_{16}H_{30}$	Violet sombre.....	415-419-422	0
Diacétyllaccol.....	$C_6H_3(OCOCH_3)_3C_{16}H_{30}$	Bleu vert clair.....	446-455	543
Diméthyllaccol.....	$C_6H_3(OCH_3)_2C_{16}H_{30}$	Bleu ciel très intense	445-450	540,5
Moréacol.....	$C_6H_3(OH)_3\left\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_{16}H_{30} \end{smallmatrix} \right\rangle$	—	$\left\{ \begin{smallmatrix} 410-416,5 \\ 424-431 \end{smallmatrix} \right\}$	537
Diacétylmoréacol..	$C_6H_3(OCOCH_3)_3\left\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_{16}H_{30} \end{smallmatrix} \right\rangle$	—	$\left\{ \begin{smallmatrix} 438-446-455 \\ + 2\text{ canne-} \\ \text{lures} \end{smallmatrix} \right\}$	$\left\{ \begin{smallmatrix} 537-542,5-555 \\ 392,5-417,5 \end{smallmatrix} \right\}$

L'indice de réfraction déterminé avant et après irradiation est pour ainsi dire le même pour le diméthyllaccol tandis qu'il varie sensiblement pour les deux autres dérivés.

Les données précédentes laissent entrevoir un changement de structure moléculaire de ces polyphénols en rapport étroit avec leur constitution chimique. En effet, on observe après irradiation un aspect cristallin différent pour le laccol et le moréacol et une atténuation de la couleur de fluorescence pour les autres dérivés liquides.

Isolement des cristaux du diacétyllaccol irradié.

En suivant méthodiquement les modifications des spectres de fluorescence de ces corps, j'ai essayé de les faire cristalliser à l'aide du froid aux environs de -10° à -12° . Ces essais sont restés infructueux à l'exception du diacétyllaccol irradié dont quelques jolis cristaux apparurent dans le tube en quartz, à mon grand étonnement et après dix années de tentatives vaines. Ces cristaux gagnèrent lentement la masse du liquide qui mit quatre mois pour se cristalliser entièrement. Leur isolement est pénible et leur rendement défectueux (2,5 0/0).

Utilisant alors les méthodes microchimiques particulières, en chambre froide, j'ai pu obtenir, après deux cristallisations par fractionnement éthero-aleoolique, 2 milligrammes de cristaux à l'état pur. Ils se présentent sous forme de lamelles blanches, brillantes fondant au tube capillaire à la température corrigée de $+48^\circ$ et solubles dans les solvants organiques. Certaines micro-réactions spécifiques confirment que les groupes acétyle sont restés intacts.

Examinés au microfluoroscope de Reichert, ils sont d'une fluorescence bleu violacé intense. D'après ces premiers renseignements il semble que ces cristaux proviennent d'une modification de la structure moléculaire du diacétyllaccol. Des recherches en cours permettront de résoudre cet intéressant problème.

En résumé, on peut conclure de ces faits que le laccol, le moréacol et leurs dérivés irradiés, en fonction du temps, provoquent une modification profonde de leurs spectres permettant de constater

un changement brusque de leur structure moléculaire en particulier pour le moréacol et pour le diacétyllacol.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) Georges BROOKS, *C. R.*, 1938, 207. 726.

(2) Georges BROOKS, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1939, ..., ...

(Institut Pasteur, Laboratoire de Chimie biologique. Paris.)

BIBLIOGRAPHIE

Spectrographie Analysis in Great Britain, par A. C. CANDLER.
A. Hilger. Ltd éditeur, 98 Saint-Pancras Way. Londres N. W. 1 1939.

Désirant montrer les multiples applications de la spectrographie dans les laboratoires industriels, la Société Hilger a réuni dans cette publication une série de très courtes monographies signées des chefs de laboratoires d'importantes Sociétés industrielles et mettant en évidence, les emplois parfois insoupçonnés du spectrographe en analyse, métallurgie, verres, vernis, laboratoires agricoles, sucrerie, archéologie, art et criminologie.

Le lecteur appréciera la concision de ces exposés et les renseignements très utiles qu'il y pourra puiser. G. C.

La sécurité dans les laboratoires et les fabriques de produits chimiques minéraux, par M. Francis BARILLET Préface de M. P. PASCAL Professeur à la Sorbonne. Correspondant de l'Institut. 1^{re} partie : *Généralités sur les gaz, les liquides et les solides*. L'Industrie chimique et Le Phosphate réunis, 8, rue de Miromesnil, Paris, 1939, 1 vol. broché in-8° raisin, 120 p., 30 francs.

Cet ouvrage qui doit comprendre quatre volumes n'a actuellement pas d'équivalent dans la littérature technique française et ainsi que le fait remarquer M. le Professeur Pascal dans sa préface, vraisemblablement pas d'antécédents comparables dans la littérature étrangère.

L'examen de la table des matières du premier volume montre tout l'intérêt de ce livre :

1. *Généralités sur les gaz et les vapeurs* : Explosion des mélanges de gaz ou de vapeurs inflammables avec l'air. Indications relatives à la manutention et au stockage des gaz.

Dans ce premier chapitre l'auteur après avoir défini les limites d'inflammabilité, les températures d'inflammation et indiqué les causes et le mécanisme des explosions donne de précieux conseils pour éviter les accidents de toutes natures dus à l'emploi des gaz et des vapeurs dans l'industrie.

II. *Généralités sur les liquides* : liquides froids, ininflammables, non toxiques, non corrosifs. Liquides inflammables. Lutte contre l'incendie des liquides combustibles. Liquides acides ou alcalins caustiques. Liquides ininflammables, non corrosifs mais dont la température est telle qu'ils peuvent causer des brûlures. Liquides susceptibles de déterminer l'inflammation des substances combustibles. Liquides émettant des vapeurs toxiques. Repérage des tuyauteries. Indications relatives au nettoyage et à la réparation des réservoirs, wagons citernes, cylindres et récipients divers. Indications relatives aux égouts et rigoles. Eaux résiduaires.

III. *Généralités sur les solides* : Solides physiologiquement et chimiquement inertes. Solides chauds, solides inflammables. Oxydants. Explosifs.

IV. *Poussières, brouillards et fumées*.

V. *Généralités sur les toxiques*. Voies d'entrées dans l'organisme. Mécanisme des intoxications. Défense de l'organisme contre les toxiques. Prévention des intoxications. Choix du personnel. Règlements relatifs au travail des substances toxiques.

Rédigé dans un style très direct, conservant continuellement un caractère objectif cet ouvrage ne s'applique pas seulement à préconiser des remèdes et à chercher à limiter les conséquences d'un accident. L'auteur a voulu expliquer les causes et, par cela même, il offre aux chefs de laboratoires ou d'entreprises industrielles les moyens tant matériels que moraux de prévenir les accidents. Il fournit de précieux conseils pour l'éducation des ouvriers appelés à travailler avec des produits dangereux.

L'auteur a réussi à limiter au strict minimum les termes techniques et médicaux et ceux qu'il a employés sont toujours immédiatement définis, aussi la lecture de ce livre est non seulement intéressante mais encore agréable et même attachante. On y trouve quantité de renseignements d'ordre pratique et une abondante bibliographie.

Nous souhaitons vivement voir paraître très prochainement les trois autres volumes de cet ouvrage.

G. C.

Bacterial metabolism (Métabolisme des bactéries), par M. STEPHENSON. 1 vol., 391 p., Longmanns, Green et C^{ie}, édit., Londres, 1939.

Le développement rapide de la biochimie bactérienne a rendu nécessaire le remaniement complet de la première édition de « Métabolisme des bactéries » parue en 1930. En fait c'est un livre nouveau, n'appartenant plus, en raison même de son étendue, à la collection des « Monographs on biochemistry », que publie M. Stephenson, dont l'autorité en la matière est des mieux établies. Comme l'indique l'auteur dans la préface, les progrès les plus importants réalisés dans le domaine du métabolisme bactérien ont porté sur la couverture du besoin alimentaire des microorganismes par des mélanges de corps purs, sur les fermentations, sur les enzymes et la photosynthèse, questions dont l'importance biochimique générale est considérable. Mais aucun des problèmes

biochimie microbienne actuellement à l'étude n'a cessé d'évoluer depuis dix ans, aussi l'ensemble du volume est-il d'un intérêt soutenu dans chacun de ses onze chapitres. [I. Introduction (p. 1-15). II. Respiration (p. 16-63). III. Polyosides (p. 64-76). IV. Fermentation des hexoses (p. 77-121). V. Dégradation des protéines (p. 122-171). VI. Métabolisme des acides nucléiques (p. 172-180). VII. Nutrition et croissance (p. 181-226). VIII. Fixation de l'azote (p. 227-256). IX. Bactéries autotrophes (p. 257-290). X. Modification des enzymes et adaptation (p. 301-316)], auxquels fait suite une bibliographie riche d'environ mille références.

Ce livre est d'un grand intérêt, non seulement pour les biochimistes et les chimistes spécialisés dans l'étude des problèmes posés par le métabolisme bactérien, problèmes chimiques, physiologiques et industriels des plus nombreux, mais aussi pour tous les chercheurs des disciplines chimiques et biologiques. Il apporte aux premiers une remarquable mise au point d'ensemble et permet aux seconds de prendre contact avec des questions dont le caractère général échappe encore trop souvent à beaucoup d'entre eux.

J. ROCHE.

Tableaux d'analyse chimique qualitative, par H. CARON et D. RAQUET; 1 vol. 28 × 22, 91 pages, 3^e édit., 45 fr.; Vuibert, 63, boulevard Saint-Germain, Paris (V^e).

Les auteurs ont conservé à ces tableaux la physionomie générale des précédentes éditions : la présente sera pareillement appréciée ; l'exposé concis, clair et complet constitue un excellent guide pour les travaux pratiques.

A signaler, plusieurs additions importantes : tableau de solubilité des principaux sels ; réactifs organiques sensibles de certains ions ; caractères analytiques d'ions non compris en général dans les exercices scolaires de la licence ou des études pharmaceutiques ; détection des produits agressifs. La nomenclature est conforme aux règles internationales.

R. D.

ERRATUM

Mémoire N° 174 de l'année 1938 de M. DELAVAUT.

Rajouter la légende ci-jointe à la figure :

- I. — Forte attaque.
- II. — Légère attaque, avec faible adhérence du dépôt.
- III. — Bon dépôt.
- IV. — Dépôt très lent.
- V. — Dépôt nul ou très faible.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 FÉVRIER 1940.

Présidence de M. G. DUPONT. Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{lles} CHAVERNAC et ROCHTAHINE, MM. BOUILLOZ, BRUN, BUFFARD, BUISSON, CRÉTIN, FRANÇOIS, GAILLARD, HEITZ, LECOINTRE, LEDRU, OPOIS, SAULNIER, BUU-HOI et ROVIRA :

Sont présentés pour être nommés Membres :

M^{lle} LAGANDE (Lucienne), assistante à la Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille (Bouches-du-Rhône); présentée par MM. TIAN et RAYMOND.

M. RICHEBE (Henri), élève ingénieur-chimiste I. C. P., 115, rue Lauriston, Paris (16^e), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. THIESSE (Xavier), docteur ès sciences physiques, aux Armées; présenté par MM. TRAVERS et DELABY.

M^{lle} GARREAU (Yvonne), docteur ès sciences, assistante à l'Institut de Biologie Physicochimique, 93, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e); présentée par MM. P. GIRARD et J. PARROD.

Le pli cacheté n° 813 a été déposé le 29 janvier par M. PAULIN.

Le Président fait part du décès à l'âge de 81 ans du Contrôleur Général de l'Armée Olivier DUCRU, Commandeur de la Légion d'Honneur, Docteur ès sciences, Membre de la Société depuis 1896. Des condoléances ont été adressées à M^{me} Olivier DUCRU et à sa famille.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Rapport sur le fonctionnement en 1937 du laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers, par A. PERARD, directeur du Bureau International des poids et mesures, Paris, Hermann et Cie, 1939.

Manuel pratique de Chimie minérale, par E. H. RIESENFELD, ancien professeur à l'Université de Berlin. Traduit par F. FELDHEIM, ingénieur-chimiste I. C. S. et J. GUÉRON, chef de travaux à la Faculté des Sciences de Strasbourg. Préface de M. GUICHARD, professeur à la Sorbonne. Paris, Dunod, 1910.

Les mites. Leurs ravages. Lutte efficace de protection, par le

Dr JUSTIN-MUELLER. Conférence à la Société Industrielle du Nord de la France à Lille. Paris, Feintex, éditeur, 1939.

Absorption spectrophotometry and its applications. Bibliography and abstracts 1932 to 1938, par O. J. WALKER Ph. D. Adam Ulzer Ltd Londres. Octobre 1939.

M. le Chanoine PALFRAY présente un ouvrage « *Les parfums naturels, essences concrètes, résinoides, huiles et pommades* », par MM. Y. R. NAVES et G. MAZUYER. Préface de M. H. GAULT, professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Paris, Gauthier-Villars, 1939.

Le PRÉSIDENT donne la parole à M. DELABY, Secrétaire général, pour une causerie sur « *l'Analyse minérale qualitative à l'aide des stilliréactions* ». Cet exposé, véritable introduction à la nouvelle voie de la chimie analytique, rehaussé par de très belles expériences illustrant des cas typiques, fut suivi avec le plus grand intérêt par une assistance nombreuse qui applaudit longuement le conférencier.

SÉANCE DU VENDREDI 26 AVRIL 1940.

Présidence de M. TIFFENEAU, Vice-Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres :

M^{lles} LAGANDE et GARREAU, MM. RICHÉBÉ et THIESSE.

Sont présentés pour être nommés Membres :

MM. BIGLER (Georges), Docteur ès Sciences, Ingénieur-Chimiste à la Société des matières colorantes de Saint-Denis, 153, rue Legendre, Paris (XVII^e) ; présenté par MM. THESMAR et WAHL.

CENTRE NATIONAL D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES DES INDUSTRIES AGRICOLES, 18, avenue de Villars, Paris (VII^e) ; présenté par MM. G. BERTRAND et DELABY.

DELORME (Claude), Ingénieur-Chimiste I. C. P., 4, rue Ernest-Cresson, Paris (XIV^e) ; présenté par MM. BILLY et MARIE.

GARNAL (Pierre), Pharmacien, 97, boulevard Gambetta, Cahors (Lot), présenté par MM. de SAINT-RAT et DELABY.

VAN NIEUWENBURG, Professeur à la Technische Hoogeschool de Delft (Hollande) ; présenté par MM. JAVILLIER et DELABY.

WENGER (Paul), Professeur à l'Université, 35, rue Miremont, Genève (Suisse) ; présenté par MM. JAVILLIER et DELABY.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 814 par MM. DUBERISAY, EMSCHWILLER et FEINTUCH (20 mars); n° 815, par M. Ch. O. GUILLAUMIN (20 mars); n°s 816 et 817, par M. R. LOISY (1^{er} avril); n° 818, par les Etablissements LEFRANC (12 avril); n° 819, par MM. CHASSEN DE BAROZ et GESTEAU (12 avril); n°s 820 et 821, par M. GARNAL; n° 822, par M. R. GROS (26 avril).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Contribution à l'étude de l'acide sulfoacétique et de ses dérivés, par Roger VIEILLEFOSSE, Docteur ès Sciences physiques. Paris. 1939.

Les esters des alcools polyglycériques et des acides gras, Thèse de doctorat ès sciences physiques, par Marc ITSIN, pharmacien-chimiste de la Marine. Marseille, 1939.

La conducibilità elettrica, par le Professeur-Docteur G. CALCAGNI, Genova-Pontedecimo, 1940.

Agresivos Químicos, par le Docteur FRANCISCO CIGNOLI, Rosario, 1939.

Cours de Chimie générale à l'usage des élèves de mathématiques spéciales, par MM. E. BRUN et E. JOCKEY. 1 vol., Gauthier-Villars. Paris, 1940.

Au nom de la Section de Strasbourg, M. KIRRMANN annonce le décès de notre collègue CORNEC, et lit la notice suivante :

La Section de Strasbourg de notre Société, si éprouvée par la dispersion et l'exil, est en deuil. Eugène CORNEC est mort le dimanche 17 mars 1940.

CORNEC est né à Landerneau, le 25 novembre 1882. Ayant fait toutes ses études à Rennes, il fut l'élève de Cavalier, avec qui il est toujours resté intimement lié. Son deuxième maître fut Urbain, auprès de qui il est venu après la soutenance de sa thèse. La guerre de 1914 lui a fait quitter le laboratoire de la Sorbonne, où il a été rappelé en 1916, en vue de recherches pour la défense nationale. Pendant peu de temps, il est allé à Caen comme maître de conférences. C'est à Strasbourg qu'il fit pratiquement toute sa carrière d'enseignement depuis 1919. Il y occupait la chaire de Chimie Générale.

Sérieusement atteint par la maladie depuis l'été dernier, il a voulu, de ses dernières forces, assurer l'enseignement dans la faculté, évacuée à Clermont. Il est mort à la tâche.

CORNEC était membre de notre Société depuis 1909, membre de la première heure de la section de Strasbourg, dont son tempérament indépendant lui interdisait d'accepter jamais la présidence. Il était pourtant parmi les plus assidus aux réunions. Ses communications et celles de ses élèves y ont toujours eu une grande part.

La tendance générale de CORNEC, c'est de choisir des points de départ simples. Son œuvre scientifique est presque entièrement consacrée à l'étude des solutions aqueuses d'électrolytes. Les réactions en solution (neutralisation des acides, formation de complexes entre les sels) en forment la première grande étape; l'équilibre hétérogène entre l'eau et les sels fait ensuite l'objet de son

attention constante pendant 20 ans. CORNEC était certainement, dans ce domaine, l'autorité la plus incontestée de France.

Dans sa thèse, en 1912, il a entrepris une étude systématique et très vaste sur la neutralisation des acides par les alcalis. Une pareille étude avait été ébauchée avant lui par les effets thermiques et par la conductibilité. CORNEC a obtenu, par cette dernière voie, quelques résultats nouveaux, mais surtout il a appliqué à ce problème une méthode nouvelle, la cryoscopie, dont il a tiré parti d'une façon remarquable. Ce sont les sels neutres qui se trouvent nettement caractérisés par la cryoscopie, alors que la conductibilité décèle mieux les sels acides. Des mesures d'indices de réfraction ont complété encore ces résultats. Ainsi la basicité et la formule de plusieurs acides ont été précisées.

Parmi les complexes, ce sont ceux du cadmium qui ont le plus attiré CORNEC. Sa principale étude là-dessus a été faite avec Urbain.

A côté de ces méthodes, CORNEC a envisagé, mais sans s'y arrêter l'étude des solutions par des mesures de viscosité.

CORNEC lui-même en partie, mais surtout ses nombreux élèves, sous son inspiration directe et avec son attention de tous les instants, ont étudié les équilibres hétérogènes de systèmes de plus en plus compliqués, formés par des sels et l'eau. Certains de ces systèmes sont d'ordre 4 et même 5, et ils comportent des intervalles de température de plus en plus étendus, nécessitant quelquefois des mesures de solubilité sous pression.

Ces expériences ont été l'occasion de mises au point techniques nouvelles et de perfectionnements constants. Un travail de ce genre ne vaut que par la précision des mesures et la certitude des résultats. CORNEC a été d'une exigence extrême à ce point de vue. Tout travail sorti de son laboratoire est définitif dans les limites de la précision indiquée. Des mesures d'autres laboratoires n'ont jamais apporté que des confirmations totales.

Parmi les systèmes étudiés, on trouve avant tout ceux dont on est étonné que des mesures suffisantes n'aient pas existé avant CORNEC : les sels alcalins courants, ceux notamment qui interviennent dans les gisements de potasse d'Alsace et dans les nitrates du Chili. De ces études, dont les résultats ont pu être utilisables dans l'industrie, CORNEC n'a jamais tiré de profit personnel.

Des recherches voisines ont conduit à observer la déshydratation et la pyrogénéation des sels et à l'élaboration de méthodes simples d'analyse physicochimique de solutions salines.

Une méthode basée sur l'abaissement des points d'eutexie a spécialement intéressé CORNEC ces dernières années et promet des résultats nouveaux dans la détermination des formules d'électrolytes.

Accessoirement, on rencontre chez CORNEC d'autres expériences, telles que l'analyse spectrale de cendres d'algues de sa Bretagne natale.

Ces travaux sont exposés dans les Annales, dans la revue Caliche et au *Bulletin*. Malheureusement CORNEC ne se décidait que très difficilement à rédiger un mémoire. Le *Bulletin* en renferme quelques-uns, toujours courts, mais beaucoup de communications

verbales à la section de Strasbourg, toujours extrêmement laconiques. La pensée de CORNÉC, et souvent la partie la plus personnelle de son œuvre, doit être recherchée, non pas dans des publications en son nom, mais dans les thèses de ses élèves (Chrétien, Hering, Mulier, Hammel, Lehné et bien d'autres).

L'influence de son enseignement a été considérable. Peu de cours étaient aussi appréciés des étudiants.

CORNÉC, tout en se défendant volontiers d'être un intellectuel, avait une facilité étonnante pour comprendre un problème scientifique. Son esprit était dominé par un besoin violent de logique et de clarté. Du premier coup d'œil, il découvrait les fissures d'un raisonnement ou les contradictions d'un exposé.

Sa personnalité est de celles qui provoquent de vives réactions. Breton de race et de conviction, il avait un caractère essentiellement indépendant. Inaccessible à tout argument d'autorité il étudiait toujours par lui-même chaque problème humain qui pouvait se poser. Volontiers il adoptait une position non-conformiste.

Combattif dans toutes les causes qui lui paraissaient justes, il a pu se heurter aux uns et aux autres. Mais il a conquis l'indéfectible amitié de ceux qui ont su le comprendre. Sous un extérieur rugueux se cachait une sensibilité que ne soupçonnaient pas ceux qui le voyaient de loin. D'une bonté profonde, il a su s'attacher la gratitude définitive et une affection vraiment filiale de la plupart de ses élèves.

La Société Chimique prie Madame CORNÉC d'accepter ses plus vives condoléances.

Le Secrétaire Général annonce avec regret la disparition de plusieurs de nos Membres ; aux familles de nos collègues défunts, ont été exprimées les sincères condoléances de la Société.

M. Maurice FRANÇOIS, décédé le 17 février dernier, naquit à Montreuil-sur-Mer le 27 octobre 1858. Docteur ès Sciences, Pharmacien honoraire des Hôpitaux de Paris, ancien Chef des Travaux pratiques à la Faculté de Pharmacie, il appartenait à notre Société depuis 1905. Sa thèse soutenue en 1901 se rapportait à l'étude des iodures de mercure et de leurs dérivés ammoniés, sujet qu'il a continué de travailler jusqu'à ces dernières années et dont les résultats ont été publiés dans notre *Bulletin*. Il laisse un nombre considérable de notes publiées soit au *Journal de Pharmacie et de Chimie*, soit aux *Annales des Falsifications*, sur des méthodes d'essais de médicaments, d'aliments, d'antiseptiques, d'insecticides, etc. Les étudiants en pharmacie utilisent encore ses « Manipulations de Chimie analytique appliquée » comprenant l'analyse des principaux produits pharmaceutiques ainsi que des déterminations se rapportant à la toxicologie, à la chimie biologique, à l'hydrologie et à la bromatologie. Il a aussi publié des monographies, en particulier sur les métaux alcalins en 1904, l'aluminium et ses composés en 1909, revues bibliographiques très exactes à l'époque de leur parution. Gros travailleur, modèle de conscience très modeste, accueillant, M. FRANÇOIS, après sa mise à la retraite,

avait organisé un petit laboratoire personnel où il continuait de travailler jusqu'à la déclaration de la guerre. Evacué en Loire-Inférieure à ce moment, il supporta mal ce changement brusque en raison de son grand âge : revenu à Paris, il semblait s'en remettre lentement et il espérait poursuivre ses travaux de recherche lorsque hélas ! la mort est venue le surprendre.

M. Georges HALPHEN, Membre de la Société depuis 1908, naquit à Verdun en 1867. Ancien élève de l'Ecole de Physique et de Chimie de la Ville de Paris (première promotion), il entra au laboratoire des expertises du Ministère du Commerce alors dirigé par A. RICHÉ et il y resta jusqu'à l'âge de la retraite après en avoir été nommé Chef en 1908. Ses travaux se rapportèrent surtout à la pratique des essais commerciaux des produits chimiques et des matières premières, en particulier des corps gras ; quelques résultats de ses travaux dans ce domaine ont fait l'objet de plusieurs mémoires insérés dans notre *Bulletin*. Il s'occupa aussi des vins, des glucides, des pétroles, des couleurs et vernis ; il publia des ouvrages entiers sur ces divers sujets, guides précieux pour les chimistes experts près les tribunaux. Membre, puis Secrétaire du Comité consultatif des Arts et Manufactures, il collabora à l'édification du tarif douanier d'application parfois si délicate. Expert en douanes, sa compétence était unanimement reconnue dans ce rôle difficile, en même temps qu'était appréciée sa parfaite courtoisie.

Jacques LEROIX était né à Ablon-sur-Seine, le 2 février 1879. Après des études au Lycée de Versailles il fut admis en 1896 à l'Ecole de Physique et de Chimie de Paris. C'est dans cette école qu'il devait faire toute sa carrière, d'abord comme sous-chef des Travaux de Chimie Analytique dès 1902, puis comme Chef des Travaux au même laboratoire à partir de 1919. Jacques LEROIX s'était voué à l'enseignement pratique de la Chimie Analytique. Une trentaine de promotions de chimistes lui doivent le meilleur de leur formation d'analystes. Doué d'une grande vivacité d'esprit, et d'une haute culture, possédant des connaissances très étendues, il était d'une compétence et d'une sûreté de jugement rares dans une des disciplines les plus délicates de la chimie. Son enseignement se trouve reproduit dans le *Traité de Chimie Analytique* qu'il a rédigé en collaboration avec Marcel Boll. Malgré ses fonctions très absorbantes, Jacques LEROIX ne négligeait pas la recherche pure. Sa thèse de Doctorat est une importante contribution à l'étude des propriétés des éthers sels α,α -disubstitués. Il a publié dans notre *Bulletin* plusieurs travaux de Chimie Analytique en particulier sur le dosage titrimétrique du manganèse, et sur les indicateurs colorés employés en acidimétrie et en alcalimétrie.

Jacques LEROIX cachait sous un aspect froid et très sceptique un cœur excellent. Ses anciens élèves trouvaient toujours auprès de lui les conseils qu'ils sollicitaient et l'aide la plus généreuse. Les habitants de sa ville natale avaient également reconnu ses qualités et l'intérêt qu'il portait à la chose publique en l'élisant Conseiller Municipal, puis Maire d'Ablon, fonctions désintéressées auxquelles il se donnait avec tout son dévouement. Les dernières

années de sa vie ont été attristées par une longue maladie, conséquence d'une grave blessure reçue durant la guerre de 1914-1918, et qui devait l'emporter.

M. DELÉPINE expose une « *Méthode de caractérisation de l'azote dans les substances organiques* ».

On fait bouillir la substance avec de l'acide sulfurique pendant une minute et décolore avec quelques cristaux de permanganate en faisant encore bouillir. Il se forme ainsi assez d'ammoniaque pour qu'on puisse la caractériser à partir de 1 à 10 milligr. de substance. La méthode très générale sera détaillée au *Bulletin*.

Dans une autre séance, M. Delépine exposera comment avec le manganate de potassium on peut caractériser les éléments les plus divers des matières organiques.

A la fin de la communication M. Ernest KAHANE signale qu'il a proposé en 1934 (Action de l'acide perchlorique sur les matières organiques, p. 50, deux fascicules, Hermann et Cie, Ed., Paris) l'emploi de la méthode de Kjeldahl, avec addition d'acide perchlorique pour accélérer l'attaque, pour la recherche de l'azote sur un centigramme de substance. Durée de l'opération : 1-2 minutes.

Son travail a été complété par celui de M^{me} GAUDUGHON-TRUCHOT (Contribution à l'étude de la méthode de Kjeldahl ; emploi de l'acide perchlorique ; thèse Univ. (Pharm.), Paris, 1936 ; p. 95) où une technique précise a été décrite, ainsi que son application à 38 substances azotées.

La réduction active de l'acide nitrique en ammoniaque au cours de l'attaque sulfo-perchlorique a été signalée par KAHANE dans le même travail (p. 27 et p. 53).

M. DELÉPINE prend note de l'observation de M. Kahane et pense qu'il n'est pas mauvais que les chimistes aient deux modes opératoires entre lesquels ils pourront choisir.

M. Ch. O. GUILLAUMIN fait une communication intitulée « *A propos du micro Dumas, sur un dispositif simple permettant avec sécurité de supprimer l'intervention du Kipp* ».

Ayant en vue le dosage de l'azote des composés organiques par le micro Dumas, il arrive qu'on ne parvienne pas à produire du gaz carbonique suffisamment pur à l'aide du Kipp classiquement conseillé. Le dispositif réalisé par l'auteur à l'aide d'un tube rempli de bicarbonate de sodium et d'une soupape compte-bulles permet d'exécuter ce dosage immédiatement et en toute sécurité sans la préparation préalable et parfois fastidieuse de cet appareil néfaste, s'il n'est pas parfait, qu'est le Kipp.

M. le PRÉSIDENT donne ensuite la parole à M. Denis DUVEEN pour une causerie sur « *Les théories de la calcination de Laurent-Beraut* ».

Le seul chimiste qui paraît être reconnu comme ayant essayé

d'expliquer l'augmentation de poids subie par les métaux après calcination, avant l'illustre Lavoisier est Jean Rey.

Les histoires de la chimie ignorent Laurent Beraut qui, en 1747, obtint le prix de l'Académie de Bordeaux avec sa « Dissertation » sur la cause de l'augmentation de poids, que certaines matières « acquièrent dans leur calcination. » Son œuvre est entièrement fondée sur les expériences faites par d'autres chimistes; il démontre qu'après calcination les métaux subissent une diminution de poids spécifique et une augmentation de poids absolu : il en déduit que cette augmentation vient de l'absorption de particules hétérogènes se trouvant dans l'air. Il combattit plusieurs théories en démontrant qu'elles étaient fausses.

Cet exposé suivi avec grand intérêt par l'assistance, recueillit de nombreux applaudissements et donna lieu à d'intéressants échanges de vues.

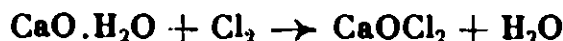
Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 12 DÉCEMBRE 1939.

Présidence de M. DŒUVRE, Président.

Sur le rôle de l'eau dans la chloruration de la chaux,
par MM. LEMARCHANDS et MATIZ.

Les auteurs partant du fait que le chlore n'agit pas sur l'oxyde de calcium anhydre tandis que la réaction est totale si on opère avec la chaux éteinte contenant en plus 4 à 5 0/0 d'eau, établissent par l'étude expérimentale de l'action du chlore sur l'oxyde de calcium partiellement hydraté, que l'eau d'hydratation est déplacée par le chlore suivant la réaction exothermique :



et que cette eau, hydratant l'oxyde anhydre permet à nouveau la chloruration de la chaux hydratée formée. Tel est le rôle de l'eau. Comme conséquence les diverses observations faites sur le taux de chloruration, la chaleur dégagée, la masse d'eau vaporisée cadrent très bien avec la théorie établie. Une étude sur l'action du chlore sur CO_3Ca vient confirmer le mécanisme de la chloruration.

*Sur la dégradation anaérobie de la cystéine par la désulfurase,
nouveau ferment contenu dans le foie;*

par G. FROMAGEOT, E. WOOKEY et P. CHAIX.

Poursuivant leurs recherches sur la dégradation en anaérobiose de certains dérivés sulfurés, notamment de la cystéine et de la cystine, les auteurs ont mis en évidence l'existence, dans le foie du chien, d'un ferment dont l'action sur la cystéine se manifeste par la production intense d'hydrogène sulfuré, sans qu'il y ait libération concomittante d'ammoniaque. En broyant finement un foie de chien, puis en traitant la pâte liquide par l'acétone et l'éther dans les conditions habituelles, on obtient une préparation sèche, pulvérulente, qui, maintenue sous vide à la glacière, conserve son activité sans changement pendant plusieurs semaines. Par simple macération dans l'eau froide (n g. dans $15\ n\text{ cm}^3$ à 0° pendant 40 minutes) suivie d'une centrifugation, cette poudre donne un extrait aqueux actif, limpide. La température optima de l'action de cette préparation est 50° ; son p_H optimum 7,2. D'autre part, ce ferment n'agit rigoureusement pas sur la *d*-cystéine; il témoigne ainsi d'une spécificité stéréochimique absolue. Sa répartition dans les différents organes du chien s'exprime par les chiffres suivants: Foie = 100; pancréas = 10 à 30; rein = 7; muscle = 1; cerveau et rate = 0,3 à 0,7.

*Sur la polymérisation comparée de l'acétate de vinyle
et des esters méthacryliques;*

par MM. L. MEUNIER, J. COLONGE et G. SKLOWSKY.

M. MEUNIER, en collaboration avec MM. COLONGE et SKLOWSKY, expose les résultats des recherches effectuées en vue de comparer le rôle des peroxydes contenus naturellement dans les esters méthacryliques, avec le rôle qu'ils jouent dans l'acétate de vinyle.

Il rappelle, à ce sujet, les résultats du travail qu'il a effectué en collaboration avec M. VAISSIÈRE, sur la présence et l'influence des peroxydes à forme ozonide, que l'on trouve dans l'acétate de vinyl, lorsque celui-ci se polymérise dans différentes conditions.

Il expose que dans les deux cas, la proportion des peroxydes peut être augmentée par ozonisation, ou irradiation, en vase ouvert.

Il signale qu'au cours de la polymérisation des esters vinyliques et méthacryliques purs, en atmosphère d'oxygène, sans addition de catalyseurs étrangers, on peut observer une période d'inhibition pendant laquelle il y a absorption d'oxygène; lorsque l'équilibre est atteint, la polymérisation peut se déclencher sous des influences diverses, et elle se manifeste avec dégagement de chaleur très accentué et libération d'oxygène.

La durée de la période d'inhibition exerce une influence capitale sur le poids moléculaire des produits obtenus. Ce dernier est d'autant plus élevé, que la période d'inhibition a été plus prolongée. La durée de la période d'inhibition est d'ailleurs fonction du taux

de peroxydes, de la température, de la nature de l'atmosphère et de la nature des solvants lorsqu'il en est fait usage.

Les auteurs exposent le mécanisme de la polymérisation sous l'influence de ces catalyseurs.

Après avis unanime des membres présents, le bureau de la Section de Lyon pour l'année 1939 est maintenu en 1940, à savoir :

Président : M. DŒUVRE.
Vice-Présidents : MM. RIVAT et CHAMBON.
Secrétaire : M. COLONGE.
Trésorier : M. REMY-GENNETÉ.

SÉANCE DU 12 MARS 1940.

Présidence de M. DŒUVRE, Président.

*Notions pratiques de photocolorimétrie ;
par M. le Chanoine PINTÉ.*

L'auteur expose d'une façon claire et concise les avantages du photocolorimètre à cellule photoélectrique ; sa conférence peut se résumer très incomplètement par ce qui suit :

Sans une source lumineuse qui l'excite, la couleur n'existe pas : sans un œil pour la percevoir, elle ne signifie rien. Le support coloré n'est que matière inerte et passive. D'où, trois variables à distinguer quand on veut parler couleur : la source, la matière colorée, l'œil. L'œil humain est incapable de faire l'analyse des multiples radiations colorées qui impressionnent sa rétine.

M. Toussaint a eu le mérite d'utiliser le premier dans sa photocolorimétrie, la cellule photoélectrique, douée de la propriété remarquable de transformer la lumière reçue des échantillons en examen en un courant électrique, lui-même mesuré par un galvanomètre. Grâce à la faible résistance du galvanomètre et à la construction de la cellule, les courants enregistrés sont exactement proportionnels aux quantités de lumière transmise par les échantillons. Dans cet appareil six filtres colorés, dont les bandes chromatiques reproduisent si on les juxtapose le spectre visible, sont traversés par la lumière d'une source. Par conséquent, connaissant pour chacun des six filtres le rapport des luminosités de l'échantillon et de l'étalon, on peut en déduire une courbe en six points et la porter sur un diagramme qui a pour abscisses les colorations et pour ordonnées les intensités d'émission. C'est la « *courbe de couleur* » si l'étalon choisi est le blanc pur, symbole de l'équilibre de toutes les colorations ; c'est la « *courbe d'échantillonnage* » si l'étalon est un type coloré à reproduire.

On déduit de ces courbes : le ton moyen ou « *luminosité* » d'une couleur ; la « *pureté* » d'une couleur, représentée par l'écart d'intensité entre la dominante et la complémentaire.

On peut, à l'aide de ces courbes, résoudre les problèmes de colorimétrie suivants : échantillonnage en teinture, valeur relative des livraisons de colorants par rapport au type de vente, grandeur de la dégradation d'une teinture sous l'action des divers agents agresseurs, la lumière en particulier.

L'appareil transformé en photomètre, par la suppression des filtres, permet de procéder à l'analyse du brillant et à la mesure des opacités.

*Nouvelles méthodes et réactions pour la détection
des gaz de combat.*

M. VOIRET fait un exposé très documenté sur cette importante question d'actualité.

Société chimique de France (Section de Montpellier)

SÉANCE DU 14 MARS 1940.

Présidence de M. CANALS, Président.

Il est décidé de maintenir en fonctions, pendant la durée des hostilités, le Bureau de la Section, élu pour l'année 1939.

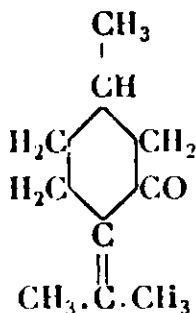
Communications :

Action de l'acide hypochloreux naissant sur la pulégone

M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Paul MION font connaître les premiers résultats trouvés dans l'action de l'acide hypochloreux sur la pulégone (méthyl-3-isopropylidène-6-cyclohexanone).

Eb₇₆₀ : 216°-217°; $d_4^{20} = 0,911$; $n_D^{20} = 1,47426$.

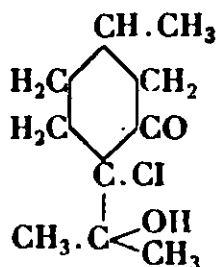
$[\alpha]_{5870} = +28^{\circ},82$.



L'acide hypochloreux naissant a été obtenu par hydrolyse de la chloro-urée ($\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NHCl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$), préparée suivant les indications de Detœuf(1). Après traitement convenable on a isolé un liquide faible-

(1) DETOEUF, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 1, 102.

ment coloré en rose : Eb_{20} : 134° - 135° ; $d_4^{25} = 1,0892$; $n_{D,589}^{25} = 1,49541$; R. M. trouvée : 51,58 calculée pour $C_{10}H_{17}O_2Cl$: 51,97 ; $[\alpha]_{D,589}^{25} = +13,30$; et dont le dosage de chlore par la méthode de Stépanow : Cl 0/0 trouvé 17,52 ; calculé 17,35 ; confirme que les auteurs ont obtenu une monochlorhydrine de glycol : le paramenthane-chloro-4 ol-8 one-3.



Ce composé colore en vert le perchlorure de fer, il réagit donc sous sa forme énolique.

Sa solution étherée traitée par la potasse solide, donne un liquide Eh_{20} : 136° - 137° dont l'étude est en cours.

Sur les β -chloro-décalines-stéréoisomères,
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Yasuo INAMURA.

Divers procédés ont été utilisés pour l'obtention des β -chloro-décalines-stéréoisomères :

1° Par action de l'acide chlorhydrique en tubes scellés à 150° ; du pentachlorure de phosphore et du chlorure de thionyle, à froid, sur le β -déc醇 trans F : 75° , on obtient une β -chloro-décaline unique : Eb_{13} : 108 - 109° ; $d_4^{25} = 1,0142$; $n_{D,589}^{25} = 1,4921$; R. M. trouvée : 49,38 ; calculée pour $C_{10}H_{17}Cl$: 48,85 ;

2° Par chloruration directe de la décaline trans ;
(Eb_{760} : 185°) ; $d_4^{25} = 0,8711$; $n_{D,589}^{25} = 1,4698$
on obtient une β -chloro-décaline : Eb_{13} : 108° - 110° ; $d_4^{25} = 1,0231$;
 $n_{D,589}^{25} = 1,4933$; R. M. trouvée : 49,10 ;

3° Par chloruration dans les mêmes conditions de la décaline cis.
 Eb_{760} : 193° ; $d_4^{25} = 0,889$; $n_{D,589}^{25} = 1,4776$
on obtient une β -chloro-décaline ; Eb_{13} : 113° - 115° ; $d_4^{25} = 1,0290$;
 $n_{D,589}^{25} = 1,4981$; R. M. trouvée : 49,16.

La comparaison des constantes physiques permet de conclure que les auteurs ont obtenu au moins deux β -chloro-décalines stéréoisomères.

Action de l'oxygène sur les organo-magnésiens des β -chloro-décalines ; par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Yasuo INAMURA.

1° La β -chloro décaline trans obtenue à partir du déc醇 F. 75° par les méthodes précitées, chauffée pendant 10 heures en solution étherée, en présence de magnésium, donne un chlorure de décalyl-magnésium, qui traité par l'oxygène à zéro degré, puis décomposé par l'eau oxygénée, régénère le β -déc醇 F. 75° dont l'ester phtalique acide fond à 180° .

2° La β -chloro décaline obtenue par chloruration directe de la décaline trans, soumise aux mêmes réactions que la précédente a permis de séparer un alcool F. 75° dont le phtalate acide fond à 180°.

Cette β -chloro décaline a donc la même configuration spatiale que la précédente.

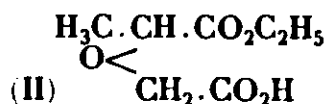
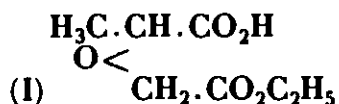
3° La β -chloro décaline obtenue par chloruration de la β -décaline cis, donne plus difficilement que la précédente le dérivé organo-magnésien, qui, après oxydation et décomposition fournit un alcool huileux, dont le phtalate purifié fond à 153°. C'est le phtalate d'un β -décalol cis, F. 19°.

Les auteurs poursuivent l'étude de ces divers stéréoisomères.

Monoesters de l'acide méthyldiglycolique ;
par MM. Pierre VIÈLES et M. AMIR.

L'acide méthyldiglycolique $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2\text{H}$ peut donner deux monoesters métamères : l'action de l'éthanol sur l'anhydride de l'acide ($d+l$) conduit à l'ester monoéthylique liquide : Eb_{20} : 168-170°, $d_4^{20} = 1,148$, $n_D^{20} = 1,4331$.

Par demi-saponification du ($d+l$) méthyldiglycolate diéthylique a été préparé un monoester dont les constantes physiques sont insensiblement les mêmes que celles du corps précédent ; toutefois il a été constaté que la vitesse d'estérification par l'éthanol du monoester préparé par demi-saponification est supérieure à celle du monoester provenant de l'anhydride, ce qui s'interprète facilement si l'on admet que ce dernier composé renferme surtout l'isomère (I), le monoester préparé par demi-saponification renfermant surtout le corps (II) où le carbonyle est le moins protégé :



Il a pu, du reste, être établi que le monoester provenant de l'anhydride est constitué *uniquement* par le corps (I) : on a préparé l'anhydride de l'acide méthyldiglycolique actif, puis l'ester monoéthylique correspondant et ce dernier a été estérifié par le méthanol. Le diester mixte ainsi obtenu a été identifié à l'éthanoate d'éthyle-oxy-2-propanoate de méthyle (1) par son pouvoir rotatoire ; les deux diesters mixtes isomères ayant un pouvoir rotatoire très différent l'un de l'autre.

Il paraît vraisemblable que le monoester préparé par demi-saponification renferme la variété (II) pure ou du moins en grand excès.

Nouveaux dérivés de l'anhydride ($d+l$) dilactylique :
monoesters, acide ($d+l$) dilactylamique ; par M. Pierre VIÈLES.

1° L'anhydride ($d+l$) dilactylique $\text{O}=[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}]_2=\text{O}$, traité au B.-M. pendant une demi-heure par la quantité exactement équi-

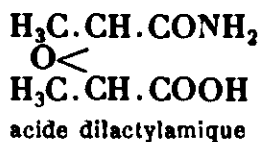
(1) GODCHOT et VIÈLES, *C. R.*, 1936, 202, 1358.

molaire d'éthanol se transforme en (*d* + *l*) dilactylate monoéthylque, bouillant à 140-145° sous 20 mm. Hg en se déshydratant et fournissant l'anhydride d'ester-acide.

A l'encontre des diesters, les monoesters éthylique et méthylique sont solubles dans l'eau.

2° Par évaporation de leurs solutions ammoniacales, on obtient un dépôt cristallin du sel ammoniacal de l'acide amidé correspondant : monoamide (*d* + *l*) dilactylique, ou *acide* (*d* + *l*) *dilactylamique* non encore décrit. Le (*d* + *l*) dilactylamate d'ammonium a été traité par SO_4H_2 *n*/1 en quantité légèrement inférieure à la théorie ; le résidu de l'évaporation à sec de la liqueur, constitué par une masse cristalline, a été épuisé par le chloroforme bouillant.

L'acide (*d* + *l*) dilactylamique cristallise à l'état pur de la solution chloroformique ; il est très soluble dans l'eau, de laquelle il cristallise à l'état anhydre, assez peu soluble dans l'éther, fusible à 108-109° :



Combinaisons des anhydrides de la série diglycolique avec les phénols ; par M. Pierre VIÈLES.

L'anhydride diglycolique $\text{O}-(\text{--CH}_2\text{--CO})_2\text{O}$ et ses homologues partagent avec les anhydrides internes des diacides aliphatiques ou aromatiques, la propriété de se combiner aux phénols, pour donner des composés analogues aux phtaléines : les *diglycoléines*.

Les phtaléines des anhydrides diglycolique et (*d* + *l*) diméthyl-diglycolique (dilactylique) ont été facilement obtenues par chauffage des anhydrides ou même des diacides avec le phénol, en présence d'acide sulfurique. Leurs sels alcalins sont colorés en rose pâle.

Avec la résorcine, de la même façon ont été préparées la *diglycolfluorescéine* et la (*d* + *l*) *dilactylfluorescéine*, précipitables par l'eau du mélange brut et solubles dans les solutions alcalines d'où un excès d'acide chlorhydrique les reprécipite, ce qui permet leur purification. Ces solutions alcalines sont rouge orangé, avec une intense fluorescence verte, elles deviennent jaunes en milieu acide.

Par action de l'eau de brome, les *éosines* correspondantes ont été obtenues ; leurs solutions alcalines sont fortement colorées en rose et fluorescentes.

Sur un produit acide caractérisé dans les dépôts formés par les huiles de graissage au cours de leur utilisation ;
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Raymond CALAS

Des dépôts bruts débarrassés des huiles de graissage par traitement approprié et à froid, les auteurs ont isolé un composé noir à structure cristalline paraissant homogène, de formule brute $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_9$.

Dans ce produit on a pu caractériser un groupement carboxy-

lique (-COOH) et deux hydroxyles (-OH) n'appartenant pas à une fonction acide.

Ce composé commence légèrement à s'altérer vers 100°; à 160-170° sa décomposition est plus marquée, il y a perte d'eau et de gaz carbonique.

Enfin à 250° la décomposition est à peu près totale.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1939

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS,

BAILLY, rapporteur,

G. DUPONT, président, et DELABY, secrétaire général.

Chers Collègues,

Vous n'avez pas oublié que nos comptes de l'année 1938, objet de notre rapport de l'an dernier, se soldaient par un déficit considérable de 137.628 fr. 37 qui, reporté à nouveau, aurait dû peser lourdement sur notre exercice 1939.

Commençons par rendre grâce aux généreux donateurs anonymes qui, comblant ce déficit, ont permis à notre Société de rééquilibrer, au moins momentanément, son budget et d'envisager l'avenir avec plus de sécurité.

L'année 1939, dont nous avons à vous entretenir aujourd'hui se solde par un excédent de dépenses de 51.410 fr. 60.

Ce déficit est, en réalité, beaucoup plus important qu'il n'apparaît à première vue et il eut été infiniment plus accusé et de l'ordre de grandeur de celui de l'année 1938, si nous n'avions vécu en grande partie sur nos stocks de papier et si les événements n'avaient réduit de onze à neuf, le nombre de nos *Bulletins*.

L'avenir, malgré la réduction de 50 0/0 à laquelle nous oblige le décret-loi sur les périodiques et par suite de l'augmentation de 100 0/0 du papier par rapport aux cours de septembre dernier et de celle, très importante, des frais d'impression, n'apparaîtrait pas exempt d'incertitude si la rubrique « subventions diverses », introduite dans notre budget prévisionnel pour un total de 120.000 francs. sur l'initiative de notre si dévoué Collègue M. Duchemin, n'était de nature à nous donner tous apaisements. Grâce aux concours généreux et éprouvés qu'englobe cette rubrique, la Société Chimique de France est assurée de pouvoir poursuivre son œuvre.

Recettes. — Elle se sont élevées à la somme de 943.243 fr. 23, supérieures de 72.835 francs à celles de l'année 1938.

Cotisations et droits d'entrée. — Leur total est de 313.115 fr. 75, inférieur de 2.206 fr. 34 à celui de notre précédent exercice et légè-

renient supérieur à la recette inscrite à notre Budget prévisionnel.

Rentes et intérêts des comptes courants. — Les premières s'élèvent à 46.835 fr. 55 et les seconds à 2.376 fr. 61 formant au total de 49.212 fr. 16 en légère plus value sur celui de l'année dernière.

Comptes du Bulletin. — Ce chapitre se monte à 571.212 fr. 53 en augmentation de 68.001 f. 45.

Nos abonnements ont atteint la somme de 178.139 fr. 55, en plus value de 25.600 fr. 40 attribuable, à la fois, à une augmentation du prix de l'abonnement et à celle de plus de 10 0/0 du nombre de nos abonnés étrangers.

Par contre, nos ventes d'années et de numéros séparés sont inférieures de 8.898 fr. 95 à celles de notre précédent exercice.

La subvention des Industries Chimiques et celle de la Fédération des Associations de Chimie figurent sensiblement dans nos recettes pour les mêmes sommes que l'année dernière.

La subvention de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique a été augmentée de 50.000 francs et portée à 150.000 francs.

Comment traduire la reconnaissance de la Société Chimique de France envers MM. les Membres du Conseil de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique, MM. les Industriels si éminemment représentés au sein de notre Conseil et la Fédération des Associations de Chimie de France qui, comme les années précédentes, nous a remis la totalité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques Française pour la documentation chimique.

Recettes extraordinaires. — Nous ne manquerons pas d'attirer l'attention de nos Confrères sur les dons destinés à la remise en état du Monument SILVA et d'adresser l'expression de notre plus sincère gratitude à l'Académie des Sciences de Portugal, à M. FRIEDEL, à l'Ecole Central des Arts et Manufactures et à l'Ecole de Physique et de Chimie, auteurs de ces dons.

Dépenses. — Elles se sont élevées à 994.653 fr. 83, inférieures de 13.382 fr. 77, seulement, à celles de l'exercice 1938.

A signaler la diminution de la Contribution à la Maison de la Chimie, d'où la guerre nous a éloigné momentanément.

Nos dépenses et impressions diverses sont également en légère diminution ; par contre, les débours pour Réunions et Congrès et les droits de garde de nos titres atteignent un chiffre un peu plus élevé que l'année dernière.

Les frais d'impression du *Bulletin* figurent dans nos comptes pour la somme de 524.848 fr. 90 inférieurs de 43.285 fr. 60 à ceux du précédent exercice. Cette diminution n'est d'ailleurs qu'apparente et nos dépenses d'impression de l'année 1939 ramenée à la page, apparaissent, au contraire, en augmentation sensible sur celle de l'année 1938.

Nos factures de papier qui s'élèvent à 60.513 fr. 35 sont en diminution de 92.178 fr. 35 sur celles de l'année précédente au cours de

laquelle nous avons effectué d'importants achats de prévoyance. Mais il va falloir reconstituer nos provisions sur la base d'un cours d'achat doublé par rapport à l'époque d'avant guerre.

Eufin, et surtout, il convient de signaler, tout particulièrement, l'importante annuité de 150.000 francs pour les tables heptennales, formant avec le report de 87.637 fr. 90, de l'exercice 1938, un total de 237.635 fr. 90 sur lequel a été employée au cours de l'année 1939 l'impressionnante somme de 194.327 fr. 70. Sans être taxé de pessimisme, on peut dire que la publication des Tables heptennales pose pour l'avenir des finances de notre Société un problème que notre Commission et notre Conseil ne sauraient considérer avec trop d'attention.

Réserves pour affectations spéciales. — Rien d'important à signaler dans ce chapitre après ce qui vient d'être dit dans le paragraphe précédent.

Portefeuille. — A noter la sortie de 15 obligations de chemins de fer dont le remboursement a été employé à l'achat de 18 obligations semblables avec un faible reliquat de 12 fr. 79 figurant parmi nos recettes.

Nous avons signalé dans notre dernier rapport une sensible revalorisation de notre Portefeuille qui s'est encore accentuée au cours de notre dernier exercice, légère compensation aux hausses de toutes sortes dont nous avons à pâtir.

Proposition de résolution. — Après avoir adressé à notre Trésorier, M. BOUCHONNET, nos plus sincères remerciements pour le dévouement qu'il apporte à gérer nos finances et exprimé notre reconnaissance à nos Rédacteurs pour le soin et la conscience qu'ils mettent à accomplir leur tâche, nous vous prions, chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes qui viennent de vous être présentés et qui se soldent, en définitive, par un excédent de dépenses de 51.410 fr. 60. somme que nous vous proposons de reporter à nouveau.

Budget prévisionnel pour 1940. — En présence de la situation actuelle, la Commission propose de reconduire le budget prévisionnel de l'année dernière.

COMPTES DE L'EXERCICE 1939

RECETTES

Recettes ordinaires.

		fr.
Cotisations et droits d'entrée	313 115 75	
Rentes sur l'Etat.....	46 835 55	
Intérêts des comptes courants	2 376 61	
		362 327 91

Recettes affectées spécialement au Bulletin.

Subventions des Industries Chimiques	118 180 "	
Abonnements	178 139 55	
Ventes d'années et numéros divers..	9 892 98	
Subvention pour extraits (Fédération N° des Associations de Chimie de France).....	115 000 "	
Subvention de la Caisse de la Recherche scientifique.....	150 000 "	
		571 212 53

Recettes extraordinaires.

Droits de garde des plis cachetés...	190 "	
Don anonyme	2 000 "	
Bénéfice sur titres sortis au tirage...	12 79	
Don pour entretien du monument SILVA.....	4 300 "	
Rachat de cotisation.....	3 200 "	
		9 702 79
Total		943 243 23
Excédent de dépenses.....		51 410 60
		994 653 83

DÉPENSES

	fr.	c.
Indemnité de Secrétariat.....	3 600	»
— Trésorerie.....	1 440	»
— des Agents	14 400	»
Contribution à la Maison de la Chimie....	13 312	50
Assurances	235	25
Réunions annuelles, congrès, etc	4 609	»
Gratifications diverses.....	870	»
Frais de recouvrement et correspondance.	5 388	30
Impressions diverses	1 732	»
Cotisation à la Fédération.....	725	»
Droits de garde des titres.....	2 508	70
Dépenses diverses.....	1 989	»
		50 809 75

Réserves pour prix Adrian.....	2 000	»
— — Schutzenberger	166	65
— — Ancel	600	»
— — Leblanc	250	»
— — Fondation Friedel	6 101	»
— — Rachat de cotisation.....	3 200	»
— — Monument SILVA	4 300	»
		16 617 65

A reporter..... 67 427 40

fr. c.
Report 67 427 40

Compte du Bulletin :

Impression du <i>Bulletin</i>	524 848 90	
Factures papier (Clairefontaine et Navarre).	60 513 35	
Frais d'expédition du <i>Bulletin</i>	39 985 23	
Abonnements aux périodiques.....	3 730 35	
		629 077 83

Indemnités des Rédacteurs :

Rédacteur en chef.....	7 200 "	
— — adjoint.	6 000 "	
Contrôle des périodiques.	4 800 "	
Rubrique Chimie Biologique.....	6 000 "	
Rubrique Chimie Physique.....	7 200 "	
Rubrique Chimie Organique.....	6 000 "	
<i>Bulletin</i> (documentation).	78 852 95	
Tables annuelles.....	32 095 65	
Annuité pour tables décennales	150 000 "	
		298 148 60

Total..... 994 653 83

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1938.	1939.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1939.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1939.
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables heptennales	87 637 90	150 000 "	194 327 70	43 310 20
Réserve pour Bibliothèque.....	12 557 80	" "	" "	12 557 80
— Prix Schutzenberger.....	166 50	166 65	" "	333 15
— — Adrian.....	1 500 "	2 000 "	2 000 "	1 500 "
— — Ancel.....	2 135 02	600 "	500 "	2 235 02
— — Leblanc.....	250 "	250 "	" "	500 "
— Fondation Le Bel.....	10 000 "	" "	" "	10 000 "
— — Friedel.....	30 505 "	6 101 "	" "	36 606 "
Rachats de cotisations.....	2 897 61	3 200 "	" "	6 097 61
Réserve pour traductions.....	9 500 "	" "	" "	9 500 "
Réserve Monument Silva.....		4 300 "	" "	4 300 "
Réserve (excédent de recettes 1935).....	10 242 01	" "	" "	10 242 01
	167 391 84	166 617 65	196 827 70	137 181 79
Excédent de dépenses (1938).....		137 628 37		
Balance des comptes : Remboursement ano- nyme de l'excédent de dépenses (1937)...		137 000 "		
Excédent de dépenses (1938)				628 87
				136 553 42
Excédent de dépenses (1939)				51 410 60
				85 142 60
A la Caisse d'Epargne	38 119 "			
Aux Chèques postaux.....	21 989 90			
C. N. E. P.....	22 503 92			
En caisse.....	2 530 "			
	85 142 82			

RAPPORT

sur l'activité du Bulletin de la Société Chimique
durant l'année 1939.

L'impression des Mémoires originaux et des Extraits de documentation durant l'année 1939 se trouve résumée dans les deux tableaux suivants :

Bulletin « Mémoires ».

	Nombre de pages	Nombre de titres
Mémoires et Notes.....	1341	196
Conférences, Exposés d'actualité...	60	3
Notices nécrologiques.....	84	4
Bibliographie.....	35	46
Rapports annuels.....	20	
Procès-verbaux des Séances.....	160	
Tables auteurs Mémoires.....	12	
Tables matières Mémoires.....	14	
	1726 pages	

Bulletin « Documentation ».

	Nombre de pages	Nombre d'extraits
Chimie physique.	336	2720
— minérale.....	46	418
— organique.....	256	1797
— biologique.....	210	2500
— analytique.....	76	834
Appareils.....	4	112
	928 pages	8390 extraits

Malgré les tragiques événements que nous vivons et la mobilisation d'un grand nombre de nos Rédacteurs la publication de notre Journal peut continuer. Toutefois, du fait de la dispersion des chefs de rubrique et des rédacteurs, soient aux Armées, soit dans des services intéressant la Défense Nationale, le Conseil a décidé pour faciliter le travail de la Rédaction d'espacer la publication de nos *Bulletins*. Celle-ci est devenue trimestrielle au lieu de mensuelle, mais l'importance de nos numéros a été accrue de manière à former un volume de matières aussi élevé que les règlements nous le permettent. En particulier le volume mémoires a conservé en 1939 la même importance qu'en 1938.

Je ne saurais trop remercier et assurer de notre reconnaissance les Rédacteurs de la Documentation qui, en dépit des circonstances, nous ont continué et accru leur active collaboration et surtout ceux qui, mobilisés, certaines fois aux Armées, poursuivent

en dehors de leur service, et dans des conditions précaires, l'analyse des périodiques dont ils avaient la charge en temps de paix. C'est en particulier le cas pour le Rédacteur en Chef Adjoint, et les chefs de rubrique, MM. KRAVTZOFF, GUÉLIN, HARISPE et VELLUZ, qui consacrent leurs rares moments de liberté, quand ce n'est pas leurs permissions, à assurer la publication de notre périodique.

Le Rédacteur en Chef,

G. CHAMPETIER.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 65. — Recherches sur la trempe des composés vitreux ; par M. Edouard RENCKER.

(26.5.1939.)

Les verres étudiés sont deux composés définis, l'anhydride borique et la phtaléine du phénol. On a observé les variations du volume spécifique de chacun de ces verres à l'aide d'un dispositif de dilatométrie cubique depuis 0 degré jusqu'à une température nettement supérieure à la « température de transformation ».

Des thermostats ont permis d'étudier les variations du volume spécifique à température constante en fonction du temps. On a essayé d'interpréter les résultats expérimentaux.

On sait que si l'on abaisse la température d'un liquide en surfusion, la viscosité augmente continuellement, elle devient même si grande que le corps finit par présenter les propriétés mécaniques d'un solide. Il diffère toutefois d'un solide cristallisé par l'isotropie, on dit qu'on a affaire alors à un solide amorphe ou encore à un verre.

Le passage de l'état liquide à l'état vitreux était considéré, il y a quelque temps encore, comme parfaitement continu, c'est-à-dire qu'il n'est pas marqué par un point analogue à un point de solidification où les propriétés physiques présentent une discontinuité en fonction de la température. Cette conception incontestée il y a quelques années est soumise maintenant à certaines réserves.

D'après les résultats de différents mémoires parus depuis 1920, les courbes représentant une propriété physique quelconque d'un verre en fonction de la température présentent toutes un point anguleux. La température de ce point se montre sensiblement la même pour les différentes propriétés physiques d'un même corps ; on lui a donné le nom de « point de transformation ». J'ai montré dans des recherches antérieures que le « point de transformation » coïncide sensiblement avec la température à laquelle on peut observer pour le verre un début de ramollissement.

Ces résultats se rapportent aussi bien à des composés définis vitreux qu'à des verres industriels qui sont des mélanges extrêmement complexes. C'est à cause de cette analogie, qu'à la suite des intéressantes recherches optiques de M^{me} Winter-Klein (1) sur la trempe des verres d'optique, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier la trempe d'un composé défini vitreux.

(1) Thèse, Paris 1938 ; Revue d'optique théorique et instrumentale, 1936, 15, 281.

Recherches sur l'anhydride borique. — J'ai choisi d'abord l'anhydride borique qui présente différents avantages. Notamment les températures auxquelles se produisent les phénomènes intéressants sont faciles à atteindre (200 à 300°). D'autre part ce verre ne risque pas de subir la dévitrification. De plus, pour compléter l'étude de M^{me} Winter-Klein, il me semblait nécessaire d'étudier les variations d'une propriété physique du verre dans l'intervalle de température même où se produit la trempe. J'étais naturellement porté par mes travaux antérieurs à m'adresser à la méthode dilatométrique. Malheureusement, une méthode de dilatométrie linéaire ne peut rendre compte des phénomènes qui se produisent lorsque le verre est plus ou moins pâteux. J'ai donc utilisé la méthode du dilatomètre à tige.

Les appareils que j'ai employés sont constitués de deux parties en cristal, un réservoir et une tige capillaire réunis par un bouchon qui permet l'introduction de petits morceaux d'anhydride borique (*fig. 1*). Le remplissage se fait sous vide à l'aide de mercure distillé plusieurs fois. Cette opération est d'ailleurs assez pénible : il m'a fallu de nombreux essais infructueux avant d'arriver à un remplissage convenable.

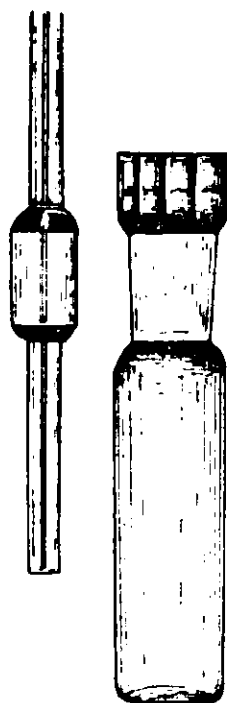


Fig. 1.

Dilatomètre à tige.

Je me suis finalement arrêté au dispositif de remplissage reproduit ci-contre (*fig. 2*). Le dilatomètre à tige, contenant l'anhydride borique, est soudé à l'aide de mastic golaz à un appareil comportant 2 petites boules contenant la quantité de mercure distillé nécessaire au remplissage du dilatomètre. Le robinet est relié à l'aide de golaz à un dispositif donnant un bon vide à l'aide d'une pompe à huile en série avec une trompe à vapeur de mercure. On fait le

vide pendant plusieurs heures en chauffant légèrement le mercure de façon à le distiller d'une boule vers l'autre, ce qui facilitera le dégazage. Ensuite, on ferme le robinet et on sépare l'appareil du dispositif à vide. En basculant, on remplit le dilatomètre de mercure dans le vide.

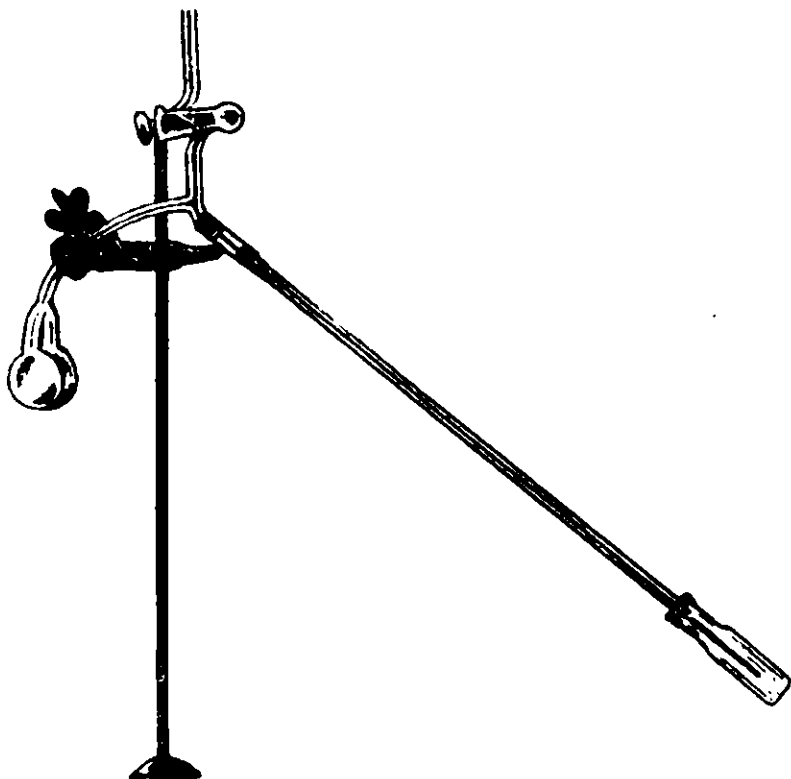


Fig. 2.

Remplissage du dilatomètre à tige.

Il faut noter que je n'ai pas pu réaliser ainsi un remplissage convenable dans un dilatomètre en verre pyrex. Au bout de quelques jours, au-dessus de 200° , il apparaissait toujours des bulles gazeuses dans le réservoir. Je n'ai pas observé ces difficultés avec le cristal.

J'ai tout d'abord vérifié que ces appareils remplis simplement de mercure ne présentaient pas d'anomalie de dilatation dans la zone de température étudiée même après avoir été maintenu plusieurs jours à diverses températures. Les thermostats dont on parlera par la suite sont des fours électriques munis de régulateurs à mercure où la température reste constante à 2° près. En réalité, en raison de l'inertie thermique présentée par les dilatomètres enveloppés dans l'amiante, l'oscillation de la température était beaucoup plus faible dans ces appareils ($0^{\circ},5$).

Variation de volume à température constante. — Après avoir introduit dans le dilatomètre à tige de l'anhydride borique refroidi brusquement à partir du rouge, l'appareil est porté dans un thermostat à la température t inférieure à 260° . Après égalisation de la température, le volume diminue pendant un temps plus ou moins long

selon la température t choisie, il tend asymptotiquement en fonction du temps vers une valeur que nous appellerons « volume du verre recuit à la température t ». Vers 250° , la durée du phénomène ne dépasse pas une journée ; à 220° , elle atteint déjà plusieurs jours. A 150° , le volume diminue de façon visible pendant les quinze premiers jours ; ensuite la variation devient extrêmement lente bien qu'on soit très loin encore du volume stable à cette température. A la température ordinaire, il n'y a pas de variation mesurable par cette méthode après un mois.

Lorsqu'on porte ensuite le dilatomètre contenant le verre recuit à la température t dans un thermostat à la température t' , le volume évolue pendant un certain temps, lorsque la température s'est égaillée, avant de devenir stationnaire. Si t' est supérieure à t , le volume va augmenter pendant la période d'évolution, il diminuera dans le cas contraire. De toutes façons, on arrive finalement à chaque température à un volume fixe indépendant des états antérieurs. On ne change rien au phénomène en refroidissant brusquement jusqu'à la température ordinaire le verre recuit à la température t avant de le porter dans un thermostat à la température t' .

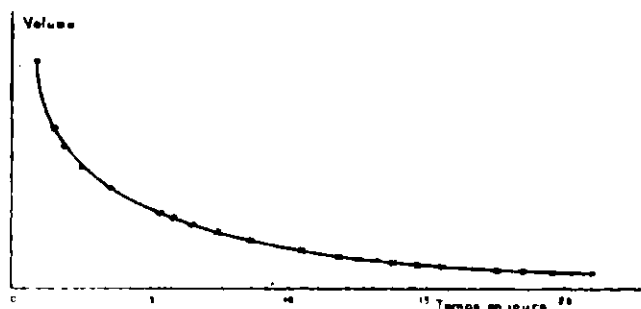


Fig. 3.

Variation de volume à 204° d'un échantillon d'anhydride borique refroidi brusquement depuis une température supérieure à 300° .

Le précédent phénomène n'existe que dans un intervalle de température limité. Au-dessus de 260° , je n'ai pas pu observer de variation de volume à température constante, peut-être en raison de la rapidité du phénomène. D'autre part, lorsque les températures considérées t et t' sont toutes deux inférieures à 207° , la période d'évolution disparaît lorsqu'on passe de t à t' . L'anhydride borique recuit à une température inférieure à 207° est donc recuit à toute température inférieure d'après le sens donné précédemment à ce terme.

En résumé, entre 207 et 260° , le volume du verre d'anhydride borique présente le phénomène d'hystérésis : la dilatation ou la contraction consécutives à un changement de température ne se fait pas complètement immédiatement. Le temps nécessaire pour atteindre le volume final à température constante augmente quand la température diminue. Au-dessous de 207° , le phénomène d'hystérésis ne peut se présenter que sous la forme d'un retard à la contraction qui ne se produit que pour un verre recuit au-dessus de

207°. La vitesse d'évolution du verre diminue très rapidement avec la température.

Variation du volume final en fonction de la température. — On vient de voir qu'au-dessous de 260° environ, le volume d'un échantillon de verre d'anhydride borique dépend de son passé thermique. Toutefois, au bout d'une période d'évolution qui peut être très longue, le volume tend à chaque température vers une valeur fixe indépendante des états antérieurs. La figure 4 représente l'allure des variations de ce volume en fonction de la température. En réalité, on a porté en ordonnées les niveaux du mercure dans un dilatomètre à tige en cristal, contenant l'échantillon d'anhydride

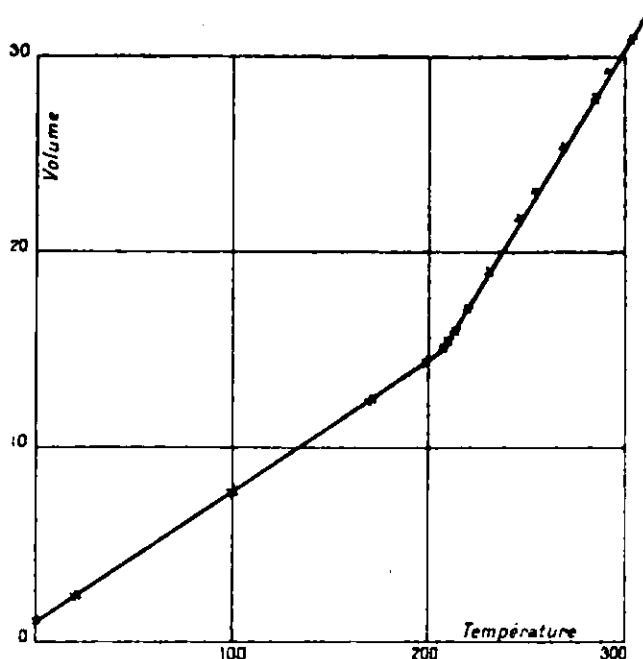


Fig. 4.

Volume final du verre à chaque température.

borique noyé dans du mercure, de sorte que la courbe représente la dilatation apparente du mercure ajoutée à celle de l'anhydride borique. Comme la dilatation du mercure et celle du cristal sont sensiblement linéaires en fonction de la température, on en déduit que la courbe représentant la dilatation de l'anhydride borique est sensiblement formée de deux droites. S'il existe une courbe de raccordement entre ces deux droites, elle ne porte que sur quelques degrés, il y a donc pratiquement un point anguleux vers 207°.

Ce résultat ne diffère donc pas de l'aspect général des graphiques d'enregistrement dilatométrique obtenus pour tous les verres. Dans ces expériences, le point anguleux est le « point de transformation ». Dans le cas de l'anhydride borique, les valeurs de la température de ce point données par différents auteurs sont assez discordantes, mais toutes supérieures à 207°. Ceci peut s'expliquer puisque la dilatation de l'anhydride borique recuit à basse température subit un retard au-dessus de 207°.

Variation du volume du verre trempé en fonction de la tempéra-

ture du recuit précédent la trempe. — Après avoir réalisé le recuit à diverses températures les dilatomètres à tige sont introduits dans la glace fondante après une trempe rapide par un jet d'air comprimé. On a porté (fig. 5) les volumes mesurés à 0° en fonction de la température du recuit précédant la trempe. Ici encore la température de 207° joue un rôle primordial ; c'est la température maxima à partir de laquelle on peut tremper un verre recuit primitivement à basse température sans modifier ses propriétés. Si cette température a été dépassée, le verre trempé présente toujours un résidu de dilatation. Le maximum de ce résidu est atteint pour 280° environ. Au-dessus, le résidu n'augmente plus, même si l'anhydride a été porté à une température beaucoup plus élevée (700°) ; il correspond alors à une diminution de la densité dépassant 2 0/0. J'ai obtenu par la méthode du flacon pour les valences de la densité de l'anhydride borique recuit et trempé à 0° respectivement les valeurs 1,868 et 1,825.

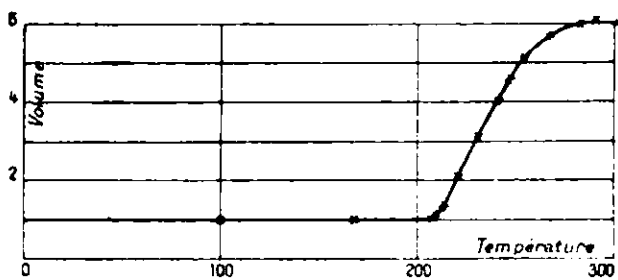


Fig. 5.

Variation du volume du verre trempé en fonction de la température du recuit précédant la trempe.

Recherches sur la phtaléine du phénol. — On prépare facilement la phtaléine de phénol vitreuse par refroidissement brusque de ce corps préalablement fondu. La viscosité augmente rapidement quand la température s'abaisse et l'on obtient une substance vitreuse légèrement colorée en jaune, cette coloration étant peut-être due à un début de décomposition. J'ai reproduit sur ce verre les études de trempe et de recuit que j'avais réalisées précédemment sur le verre d'anhydride borique.

J'ai d'abord observé, comme dans le cas de l'anhydride borique, que le volume du composé vitreux dépend à température constante du traitement thermique antérieur. Toutefois, à chaque température, le volume tend, en fonction du temps, asymptotiquement vers une valeur fixe indépendante du traitement antérieur. Si le dilatomètre est porté d'abord dans un thermostat à liquide réglé à la température t à 0°, 1 près, le volume du verre évolue alors en fonction du temps jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur fixe que j'ai appelée comme précédemment « volume du verre recuit à la température t ». Si l'on porte ensuite le dilatomètre dans un thermostat à la température t' , le niveau du mercure varie à température constante quelquefois pendant plusieurs jours et tend asymptotiquement vers le niveau qui correspond au volume du verre recuit à la température t' . Suivant que t' est supérieur ou inférieur à t , il y a

augmentation ou diminution de volume. On observe en somme un phénomène d'hystérésis pour la dilatation. La durée de l'évolution diminue très vite quand la température augmente. L'étude de cette variation de volume à température constante est facile à faire entre 67 et 86° environ. Pour les températures plus élevées, la vitesse d'évolution devient très grande et difficilement mesurable.

Au-dessous de 67°, le phénomène d'hystérésis ne se produit que si le verre a été préalablement recuit à une température supérieure à 67°. On peut donc dire que le verre recuit à une température inférieure à 67° est recuit également pour toute température inférieure à 67°.

Le volume de la phtaléine du phénol vitreuse tend à chaque température vers une valeur indépendante des états antérieurs. C'est ce volume qui a été porté en unités arbitraires (*fig. 6*) en fonction de la température sur le graphique ci-dessous (courbe supérieure). En réalité, on a porté les niveaux du mercure dans la tige capillaire. Sur ce graphique, la température de 67° est marquée par un point anguleux.

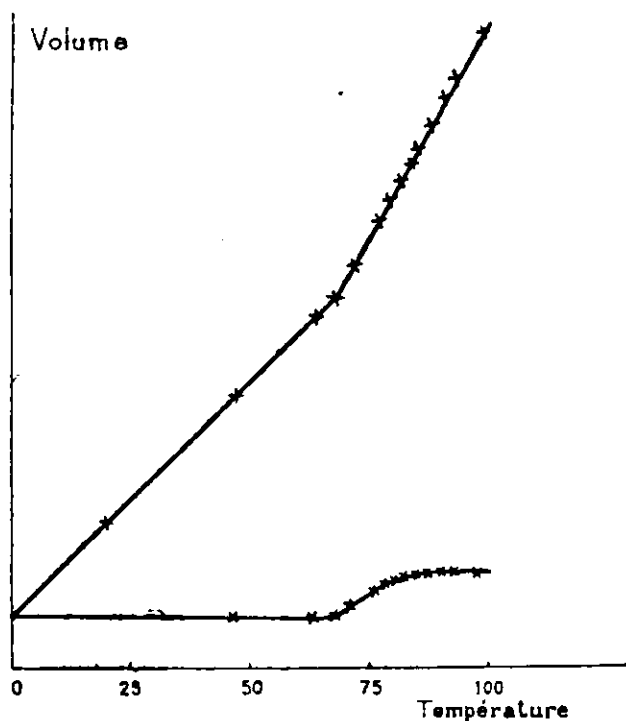


Fig. 6.

Volume final du verre de phtaléine du phénol en fonction de la température (courbe supérieure). Volume à 0° du verre trempé en fonction de la température du recuit précédant la trempe (courbe inférieure).

La courbe inférieure sur le graphique représente la variation du volume à 0° du verre trempé en fonction de la température à laquelle on l'avait recuit avant la trempe. Cette trempe était réalisée en retirant rapidement le dilatomètre du thermostat pour le plonger dans l'eau à la température ordinaire. Ici encore, la température de 67° joue un rôle primordial ; c'est la température maxima à par-

tir de laquelle on peut tremper la phtaléine du phénol vitreuse recuite primitivement à basse température sans modifier ses propriétés. Si cette température a été dépassée, le verre présente un résidu de dilatation ; la valeur maxima de ce résidu est atteinte pour 86° environ et elle reste constante au-dessus de cette température.

Cette étude sur la phtaléine du phénol a été menée exactement de la même façon que celle que j'avais précédemment réalisée sur le verre d'anhydride borique. Elle conduit aux mêmes résultats. Seuls changent le domaine de température intéressant et les vitesses d'évolution à température constante qui sont beaucoup plus élevées pour la phtaléine.

Essai d'interprétation des résultats. — Il faut remarquer que les résultats expérimentaux que je viens d'exposer s'accordent pleinement avec ceux de M^{me} Winter-Klein bien que les méthodes de recherche soient très différentes et que les études aient porté sur des produits également différents, d'une part des composés définis, d'autre part des verres industriels complexes. Les phénomènes que nous avons observés font donc partie des propriétés particulières à l'état vitreux.

M^{me} Winter-Klein a proposé d'expliquer ces résultats en admettant l'existence de deux états, allotropiques du verre qu'elle a appelés les variétés α et β . En admettant ce langage, les résultats que j'ai obtenus pour l'anhydride borique s'énonceraient ainsi :

Le verre d'anhydride borique se présente sous deux formes allotropiques caractérisées par des volumes spécifiques différents ; l'une α est stable au-dessous de 207°, l'autre β au-dessus de 280°. Entre 207 et 280°, les deux variétés formeraient un équilibre dont les proportions varieraient avec la température puisqu'il s'agirait d'une transformation en milieu homogène.

Toutefois, la courbe représentant le volume final du verre en fonction de la température ne peut s'interpréter de cette manière car on devrait observer un deuxième point anguleux vers 280°.

Il me semble qu'on pourrait donner une interprétation de la trempé du verre basée sur la cinétique moléculaire.

On admet que l'agitation moléculaire dans un corps cristallisé consiste en mouvements vibratoires autour d'une position moyenne fixe. Nous admettrons qu'il en est de même pour un corps vitreux présentant les propriétés mécaniques d'un solide. La différence réside dans le fait que les molécules présentent une structure dans un cristal tandis que le hasard seul les a placées dans un verre. Une boîte de sucre où les morceaux sont soigneusement rangés donne une image assez expressive de la constitution d'un cristal. Au contraire, un tas de morceaux de sucre représente assez bien un verre. Ceci explique en particulier que la densité d'un corps à l'état cristallisé soit toujours plus grande qu'à l'état de verre.

A l'état liquide les molécules ont une liberté plus grande ; en plus des mouvements vibratoires, elles peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres et cette agitation moléculaire qui augmente avec la température se traduit à notre échelle par la dilatation.

La trempe a pour effet de supprimer brusquement les déplacements moléculaires, les molécules resteraient alors en place, présentant un écartement moyen plus grand que si les molécules avaient eu le temps de se tasser. Reprenons l'image de la boîte de sucre. Laissons tomber les morceaux au hasard dans leur boîte, ils se présentent comme les molécules dans le verre trempé, le volume spécifique apparent est assez grand. Si on donne ensuite de petites secousses à la boîte, les morceaux ne se rangeront pas spontanément comme à l'état cristallisé, mais ils éprouveront néanmoins un tassement qui se traduira par une diminution de volume spécifique. Ce tassement, il me semble, correspond assez bien au recuit du verre. Il me semble de plus que toutes les anomalies des propriétés physiques du verre trempé pourraient être ramenées à cette variation du volume spécifique.

(Ecole Polytechnique).

**N° 66. — Classification des tellurites; par
E. MONTIGNIE.**

(18.8.1939.)

Etude de quelques tellurites et essai de classification.

L'acide tellureux $\text{TeO}(\text{OH})_2$ est un diacide amphotère donnant plusieurs catégories de sels :

Sels acides de formule TeO_3HM . Sels neutres TeO_3M_2

dans le cas particulier des cations alcalins, des sels dérivant de sels neutres par perte progressive d'alcali :

$2\text{TeO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$, $3\text{TeO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$, $4\text{TeO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$, $7\text{TeO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$.

on connaît en effet les composés suivants les « polytellurites » :

$\text{Te}_2\text{O}_5\text{K}_2$	ou	$2\text{TeO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$	bitellurite
$\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{K}_4$		$4\text{TeO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$	tétratellurite.
$\text{Te}_6\text{O}_{17}\text{K}_6$		$6\text{TeO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$	hexatellurite.
$\text{Te}_2\text{O}_5\text{Li}_2$			
$\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{Li}_4$, etc.			

Les cations alcalino-terreux donnent des sels neutres TeO_3M .

Ces composés ont été incomplètement étudiés. Nous reprendrons ici leur étude générale.

On les obtient par double décomposition entre un tellurite alcalin et un sel alcalino-terreux ou encore par l'action de l'anhydride tellureux sur les oxydes.

Les composés obtenus sont solubles dans les acides chlorhydrique et azotique dilués.

Ils se décomposent dès 300° ; on obtient un mélange d'anhydride tellureux et d'oxyde alcalino-terreux ; c'est une réaction d'équilibre :



Le carbone décompose les tellurites alcalino-terreux suivant l'équation :



L'hydrogène vers 300° donne du tellure ;



L'anhydride carbonique à 200-250° réagit sur les tellurites alcalino-terreux en donnant une réaction d'équilibre :

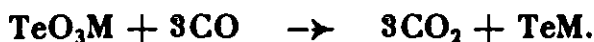


la réaction est limitée par la réaction inverse, car TeO_2 réagit sur CO_3M ou sur MO (mode de préparation des tellurites).

On constate aussi dans cette réaction une oxydation du tellurite en tellurate.

Les tellurites alcalino-terreux se carbonatent facilement à l'air à la température ordinaire et il se produit en même temps un peu de tellurate.

L'oxyde de carbone décompose les tellurites en donnant CO_2 et du tellure :



L'eau oxygénée oxyde les tellurites en tellurates ainsi que l'eau de brome.

La solution de carbonate de soude les décompose à froid suivant l'équation :



Tellurite de calcium. TeO_3Ca .

Matière	0,3014	$\text{CaSO}_4 = 0,190$	Ca 18,35
Calc. pour TeO_3Ca	= 215,69		Ca 18,38

Tellurite de baryum. TeO_3Ba .

Matière	0,321	$\text{BaSO}_4 = 0,239$	Ba 43,80
Calc. pour TeO_3Ba	= 328,97		Ba 43,88

Tellurite de strontium. TeO_3Sr .

Matière	0,311	$\text{SrSO}_4 = 0,183$	Sr 33,20
Calc. pour TeO_3Sr	= 262,24		Sr 33,28

Tellurite de magnésium. TeO_3Mg .

Matière	0,201	= 0,674	Mg 12,15
Calc. pour TeO_3Mg	= 199,93		Mg 12,17

Les tellurites des métaux courants tels que Cu, Ni, Co, Mn, Cd, Al, Ag, Hg sont des sels neutres obtenus par précipitation ou par action de l'anhydride tellureux sur l'oxyde du métal.

Dans la méthode par précipitation, à l'inverse de ce que nous avons observé pour les tellurates, la précipitation du tellure est toujours complète.

Ces tellurites sont aisément décomposés à froid par la solution de carbonate de soude comme les tellurites alcalino-terreux.

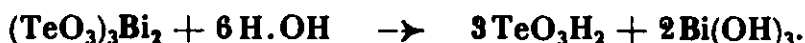
Certains métaux cependant ne donnent pas de tellurites.

L'étain, sous forme de chlorure stanneux, donne d'abord un précipité blanc qui noircit très rapidement en se transformant en tellure (réaction de l'ion Te).

Le tellurite de bismuth n'a pu être préparé à partir de nitrate de bismuth et de tellurite de sodium. On obtient un précipité blanc soluble dans les acides minéraux étendus et donnant à l'analyse :

Matière	0,306	$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 0,285$	Bi 75,67
Calc. pour $(\text{TeO}_3)_2\text{Bi}_2$	$= 944,83$		Bi 44,24

on obtient donc un mélange de tellurite et de son produit d'hydrolyse, l'hydroxyde de bismuth :



De même les tellurites de fer ne peuvent être obtenus à l'état pur.

En précipitant une solution de chlorure ferrique par une solution de tellurite de soude, on obtient un composé brun soluble dans les acides étendus :

Matière	0,303	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,231$	Fe 53,32
Calc. pour $(\text{TeO}_3)_3\text{Fe}_2$	$= 638,51$		Fe 17,49

ce composé a donc subi l'hydrolyse en se transformant partiellement en hydroxyde ferrique :



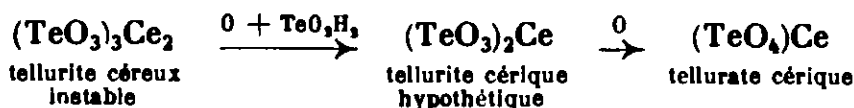
Le tellurite ferreux n'est pas connu. En faisant agir une solution de sulfate ferreux sur une solution de tellurite de soude, on obtient un précipité blanc noircissant très rapidement.

Tellurites de cérium.

A une solution d'azotate céreux on ajoute une solution de tellurite de soude, il se forme un précipité devenant brun, qui séché sous SO_4H_2 donne à l'analyse :

Matière	0,2085	$\text{CeO}_2 = 0,0674$	Ce 28,31
Calc. pour $(\text{TeO}_3)_2\text{Ce}$	$= 523,25$		Ce 28,79

on a donc le tellurate cérique neutre et la suite des réactions est la suivante :



(TeO_3H_2 provenant de l'hydrolyse du tellurite céreux).

A fortiori le cation cérrique oxyde les tellurites. En traitant un sel cérrique par le tellurite de soude on obtient un précipité jaunâtre de tellurate cérrique hydraté mélangé d'hydroxyde cérrique.

Tellurites basiques.

En précipitant une solution exactement neutralisée d'azotate d'uranyle par du tellurite de soude, on obtient un composé gélatineux jaune soluble dans les acides minéraux étendus, insoluble dans l'acide acétique.

Matière	0,234	$\text{U}_2\text{O}_5 = 0,1673$	U 60,64
Calc. pour $\text{TeO}_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot \text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$= 785,75$	U 60,50

Calciné en tube fermé, il donne un résidu d'oxyde d'uranium et d'anhydride tellureux.

Il est décomposé à froid par la solution de carbonate de soude.

Le carbone décompose le tellurite en donnant de l'oxyde d'uranium mélangé à de l'anhydride tellureux :



L'hydrogène donne un composé renfermant vraisemblablement du tellure Te_2U . Il s'enflamme spontanément à l'air quand on le retire du tube. Ce pyrophorisme a été signalé par Colani pour Se_2U .

L'azotate de zirconium donne en présence de tellurite de soude, du tellurite de zirconium basique, soluble dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique.

Matière	0,230	$\text{ZrO}_2 = 0,0925$	Zr 29,72
Calc. pour $(\text{TeO}_3)_2\text{Zr} \cdot \text{Zr}(\text{OH})_4$		$= 601,66$	Zr 30,32

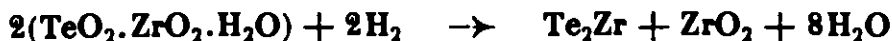
On a donc un tellurite basique $\text{TeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ analogue au sélénite basique $\text{SeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ décrit par Weibull (Univ. Lund. 1883).

La calcination en tube fermé le décompose en donnant un produit noir: du tellure se sublime, le composé devient ensuite jaune et redevient blanc à froid, c'est de l'oxyde de zirconium mélangé à de l'anhydride tellureux.

Le carbone décompose le tellurite de zirconium en donnant :



L'hydrogène le décompose en tellure de zirconium et oxyde suivant l'équation :



Tellurite de glucinium.

A une solution de chlorure de glucinium on ajoute une solution de tellurite de soude, il se forme un précipité blanc facilement soluble dans les acides minéraux.

(1) COLANI, C. R., 1903, 137, 382 et *Ann. Chim. Phys.*, 1907, 8, 12-59.

Matière 0,204 $\text{Gl(OH)}_2 = 0,042$ Gl 4,26
 Calc. pour $\text{TeO}_2, \text{Gl} \cdot 1,5 \text{N}_2\text{O} = 211,63$ Gl 4,26

Ce corps se décompose à une température inférieure à 100° en devenant jaune pâle par déshydratation.

Calciné en tube fermé, il donne un résidu de glucine et d'oxyde de tellure.

On peut dès lors adopter la classification suivante pour les tellurites :

1. Sels neutres.....	Cations alcalins et autres cations sauf Bi, Sn, Fe, Ce, Zr, U.
2. Sels acides.....	Cations alcalins.
3. Polytellurites.....	Cations alcalins (de $2\text{TeO}_2 \cdot \text{MO}_2$ à $6\text{TeO}_2 \cdot \text{MO}_2$).
4. Pas de tellurites.....	Bi, Sn, Fe, Ce.
5. Telluritesbasiques...	Zr, U.

Cette classification ne comporte pas les sels doubles tels que le tellurite double de magnésium et d'ammonium :



(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 67. — Recherches sur les températures d'ébullition et critiques des liquides purs ; par Raymond LAUTIÉ.

(17.9.1939.)

La loi de Boggia-Lera et Aten et la loi de Burnop, relatives aux températures d'ébullition sont étendues et précisées. Ensuite elles sont appliquées aux températures critiques. Elles apparaissent comme très correctes, même dans les nouvelles généralisations et permettent souvent de se faire une idée assez exacte des positions d'isoméries simples.

Je désigne par T_e , T_c , M et (n) , successivement les températures absolues d'ébullition normales et critiques, la masse molaire vraie et le nombre total des atomes de carbone du composé liquide pur.

La loi la plus simple pour relier T_e à M est celle de Walker (1) :

$$[1] \quad \frac{T_e}{\sqrt{M}} = \text{constante}$$

J'ai montré son insuffisance, même dans les séries homologues les plus simples (2). En effet la constante varie beaucoup d'un composé à l'autre, fussent-ils très voisins. A peine peut-on espérer conserver un ordre de grandeur acceptable.

Sugden (3) a amélioré sérieusement [1] par l'introduction de la constante de série (a) supplémentaire :

$$[2] \quad \frac{T_e + a}{\sqrt{M}} = \text{constante}$$

Les premiers termes mis à part, cette nouvelle relation satisfait les séries directement homologues les plus habituelles, avec une précision souvent très grande.

J'ai généralisé [2] dans le cas nettement plus délicat des températures absolues critiques (2). Ici encore les résultats sont satisfaisants si l'on néglige les composés de tête. En conséquence, en éliminant les premiers corps, la température critique, dans une série directement homologue, est une fonction linéaire de la température d'ébullition normale. Cependant, les relations du type [2] sont encore insuffisantes. On les améliore sensiblement en introduisant la constante (a) de série, non plus au numérateur mais dans le radical du dénominateur :

$$[3] \quad \frac{T_c}{\sqrt{M + a}} = \text{constante}$$

Sous cette forme, à deux constantes de série, la règle précédente est connue depuis longtemps sous le nom de loi de Boggia-Lera (4). Mais c'est surtout Aten (5) qui très récemment l'a rendue pratique et très probante. Il la transforme en :

$$[4] \quad T_c^2 = a_c \cdot n + b_c$$

parce que M est une fonction linéaire de (n). L'expérience montre que [4] s'applique à tous les termes d'une série directement homologue, *sauf quand (n), est trop élevé*. Le coefficient (a_c) est le même pour toutes les séries du type général $C^xH^yY^z$ considéré. Seule la constante b_c dépend des séries et caractérise donc les fonctions chimiques, les liaisons, les diverses isoméries, toutes les particularités de l'édifice moléculaire. Si (ρ) désigne le nombre d'atomes de carbone du composé de tête de la série et θ_c sa température absolue d'ébullition, je peux écrire encore :

$$[5] \quad T_c^2 = a_c (n - \rho) + \theta_c^2 = 20500 (n - \rho) + \theta_c^2$$

Je retrouve aux constantes près, les mêmes résultats aux pressions inférieures à la pression atmosphérique. D'autre part, je constate *des résultats semblables pour les températures critiques*, avec les mêmes exceptions, les mêmes remarques et aussi la même précision. Le coefficient (a_c) qui remplace alors (a_e) est indépendant du composé organique considéré. Seul (b_c) qui joue le rôle de (b_e) de la relation précédente caractérise la série directement homologue.

Dans [4], pour T_c comme pour T_e , je peux remplacer le nombre d'atomes de carbone (n) par la masse moléculaire, par le parachor, par la réfraction moléculaire, relative à une même radiation, par la racine carrée de la fluidité rapportée à une même température, par la chaleur moléculaire de formation ou de combustion mesurées dans les mêmes conditions physiques. Ceci résulte simplement d'un jeu de calcul. Toutes ces nouvelles fonctions sont en effet, des fonctions linéaires de la variable fondamentale (n).

Au lieu d'expliciter T_c et T_h sous une des formes précédentes, comme l'a fait Aten, il est plus intéressant de les considérer directement comme deux sommes d'incrémentes caractéristiques des atomes, des liaisons, des isoméries, des cycles Φ_n à (n) atomes de carbone. Une telle façon de voir me paraît plus intéressante et surtout plus proche des méthodes actuelles, utilisées par exemple dans les calculs du parachor, de la racine carrée de la fluidité (6), etc. En conséquence, je désigne par (C), (H), (Cl), (Br), (I), (SH), (c.c), (c:c), (c:c), (c:h) et Φ_n successivement les incréments atomiques, les diverses liaisons... Les incréments (c.c) et (c.h) sont *a priori* indéterminés. En conséquence, les autres incréments sont connus seulement à une constante près. Il n'en est pourtant pas de même de Φ_n qui lui ne dépend pas de (c.c), ni de (c.h). Je trouve pour Φ_n :

$$\Phi_n = 3900.n - 18000 \qquad 2 \leq n < 9$$

Comme je l'ai fait ailleurs pour le parachor et les chaleurs de combustion (7), je pose que la double liaison, *cas limite du cycle à deux carbones*, doit satisfaire à cette relation.

$$\text{Donc} \qquad \Phi_2 = (c:c) = -10400$$

Mais j'ai d'autre part :

$$(c:c) = -10400 + 2(c.c)$$

Il faut donc admettre que la simple liaison carbocarbonée est nulle, résultat déjà retrouvé par moi, pour bien d'autres variables. Ce fait assez général reste curieux. Il simplifie toutefois les calculs.

Dans le cas du parachor, j'ai montré par le même raisonnement, que $(c.c) = 0$, ce qui est d'autre part, vérifiable directement par l'expérience. J'atteins aussi par cette voie, un pareil résultat avec les chaleurs de combustion. Dans ce cas, il paraît plutôt étrange que la rupture de la simple liaison (c.c) que j'ai trouvée par le calcul identique dans les composés organiques et dans le diamant (réseau cubique) en plein accord avec les données des rayons X, n'apporte rien à la chaleur de combustion, alors que les doubles liaisons, les triples liaisons, et même peut-être, la liaison carbohydrogénée (c.h), ont une influence importante. Donc je retrouve avec T_c^2 et T_h^2 , un cas tout à fait semblable au précédent, bien qu'à première vue, moins surprenant.

Par contre, en opposition ici avec ce qu'on admet pour le parachor, mais en accord avec mes recherches sur les chaleurs de combustion, les autres simples liaisons ne semblent pas devoir être nulles, ni égales entre elles.

Une remarque s'impose aussi du fait que Φ_n est une fonction linéaire de (n) pour $2 \leq (n) < 9$. J'ai là, le même résultat de calcul qu'avec le parachor, l'effet Raman, la racine carrée de la fluidité, les chaleurs de combustion : *l'existence d'une fonction continue de* (n) . Elle est selon moi, la preuve, bien établie par ces propriétés

physiques si différentes entre elles, que les cycles carbonés — au moins pour (n) inférieur à 9 —, *sont plans* ou pratiquement plans et qu'ils ne subissent de déformations ou de retournements que peut-être, par l'introduction de chaînes latérales. Autrement dit, *le cyclane normal, sans ramifications, est plan, tant qu'il n'admet pas plus de 9 atomes de carbone, tous utilisés pour former le noyau.*

D'après les considérations précédentes, je dresse le tableau général suivant :

(C)	= 27500	(Cl) + (c.cl) . ^r =	44500
2(H) + 2(c.h) .	= -7000	(Br) + (c.br) .	61000
(c : c)	= -10400	(I) + (c.I) .	84000
(c c)	= -1000	(.SH) + (c.sb) .	58500
(CH ₃)	= 20500	Φ _n	= 3800 (n) — 18000
(c.h)	= arbitraire		

Pour les chaleurs de combustion, j'avais montré qu'au point de vue de l'additivité, le noyau benzénique ne se comportait pas comme la somme de l'effet du cycle six et de l'effet de trois liaisons éthyléniques, contrairement aux résultats acquis déjà par maintes propriétés physiques additives, telles que les volumes moléculaires, les réfractions moléculaires, les rapports critiques de Guye, les racines carrées de la fluidité, les parachors ou par l'effet Raman, etc... Ici encore et pour la seconde fois, je suis conduit à un incrément particulier du noyau benzénique, totalement différent de celui qui découle de l'additivité du cycle six et de trois doubles liaisons. En effet l'expérience me fournit l'incrément global (—19000) au lieu de l'incrément théorique (—26400). Cette différence soulève un gros problème de constitution qui ne peut être discuté ici plus avant.

Les diverses isoméries apportent de très sérieuses difficultés. Chaque type d'isomérie impose son incrément particulier. Il est souvent difficile de le calculer *a priori*.

Une influence perturbatrice curieuse et qui montre bien la complexité du problème, est l'accumulation d'un même halogène dans la molécule. Pour fixer les idées, je prends l'exemple du chlore. Quand un seul atome de chlore est en jeu *en bout de chaînes*, l'incrément est (44500). Dès qu'il occupe dans la chaîne une autre position, la valeur change. Si je mets aux deux bouts de la chaîne, un atome de chlore, pour faire le composé Cl(CH₂)_nCl, je dois utiliser le nouvel incrément (50000). De même pour le brome, je passe dans ce même cas de (61000) à (68000).

Mais si j'ai dans de tels cas, de grandes difficultés pour calculer *a priori*, correctement T_c², par contre, connaissant T_c², j'ai là un moyen souvent efficace pour établir une constitution moléculaire douteuse.

Je retrouve tous les résultats précédents avec le carré de la température absolue critique, à la valeur près des divers incréments. Aussi je n'insiste pas sur ce point.

Je donnerai cependant la formule [6] analogue à [5] :

$$[6] \quad T_c^2 = 36500 (n - p) + \theta_c^2$$

qui combinée à [5], fournit :

$$[7] \quad T_c^2 = 1,780 \cdot T_e^2 + B$$

où B seul, caractérise les corps directement homologues. Si une pareille relation restait vraie pour (n) infini — ce qui n'est pas — je pourrais conclure que le rapport des températures T_c/T_e , tend vers la limite commune (1,33). Conformément à mes recherches antérieures, la température réduite d'ébullition normale n'est pas constante dans une série directement homologue.

Burnop (8) a assez récemment proposé :

$$[8] \quad \Sigma_1 = M \cdot \log T_e + 8\sqrt{M}$$

La somme Σ_1 d'incrémentes se comporte le plus souvent comme les relations précédentes. En particulier, l'isomérisie amène de graves difficultés.

Pour diverses raisons de calcul et pour la précision, je remplace [8] par [9], qui en diffère par le multiplicateur de la racine carrée de M et par les valeurs des incréments de Σ_2 .

$$[9] \quad \Sigma_2 = M \cdot \log T_e + 6\sqrt{M}$$

Dans ce nouveau cas, je pose très simplement :

$$(C) = 30,55 \quad (H) = 6,45 \quad (CH_2) = 43,45$$

Le tableau qui suit en montre la validité, pour les paraffines directes :

n	0	1	2	3	4	5
Σ_2 expé.....	11,14	56,53	100,47	143,61	186,80	230,15
Σ_2 calc.....	12,60	56,35	99,80	143,25	186,70	230,15
n	6	7	8	9	10	
Σ_2 expé. ...5....	273,54	316,93	360,40	404,03	447,72	
Σ_2 calc.	273,60	317,05	360,50	403,95	447,40	

Même l'hydrogène, tête de la série ($n = 0$), est très satisfaisant, ce qui est remarquable.

Je retrouve avec les températures critiques, une formule tout à fait semblable à [9], ce qui est normal d'après l'ensemble de mes résultats sur ces questions :

$$[10] \quad \Sigma_3 = M \cdot \log T + 4\sqrt{M}$$

avec les incréments principaux :

$$(C) = 34,37 \quad (H) = 4,54 \quad (CH_2) = 43,45$$

Le tableau qui suit en montre la validité, pour les paraffines directes :

n	0	1	2	3	4	5
Σ_2 expé.....	8,68	52,46	96,41	139,52	182,82	226,31
Σ_2 calc.....	9,08	52,53	95,98	139,43	182,88	226,33
n	6	7	8	9	10	
Σ_2 expé.....	269,78	313,24	356,76	400,47	444,70	
Σ_2 calc.....	269,78	313,23	356,68	400,13	443,58	

Ici encore l'hydrogène ($n = 0$) obéit à la loi. Dans l'ensemble, la précision est bonne. Pourtant, on ne la retrouve pas avec les corps nettement polymérisés.

Il convient de remarquer que dans les deux cas, l'incrément (CH_2) a la même valeur, de sorte que les deux températures ont la même limite $T_c = T_c = 1268^\circ$, et que le rapport T_c/T_c tend vers un. Il ne faut attribuer à ces résultats aucune certitude.

Conclusion. — Les résultats précédents confirment les analogies formulaires entre les températures d'ébullition normale et critique. Ils permettent aussi de discuter certaines constitutions moléculaires — en particulier pour les cyclanes — et de préciser des isoméries. Il faut cependant reconnaître qu'il n'existe pas encore de formule correcte et commode pour relier ces températures principales à la seule constitution moléculaire. En général, on fait appel en même temps, à une nouvelle variable auxiliaire.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) WALKER, *Einf. phys. Chem.*, 1904, p. 170.
- (2) R. LAUTIÉ, *J. Chim. Phys.*, 1937, 34, 452.
- (3) SUGDEN, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 260.
- (4) BOGGIA-LENA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1899, 29, 441.
- (5) ATRN, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 260.
- (6) R. LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1935, 2, 2187.
- (7) R. LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1938, 5, 1307.
- (8) BURNOP, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 826.

(Institut chimique de Montpellier.)

N° 68. — Etude sur la viscosité du liquide pur ; par Raymond LAUTIÉ.

(23.9.1939.)

Après un résumé critique des formules habituellement utilisées pour relier la viscosité à d'autres variables physiques, telle que la température, de nouvelles relations sont indiquées. Mieux que leurs devancières, elles permettent d'étudier avec précision, les variations de la viscosité avec la température, avec la tension de vapeur, avec la densité ou avec plusieurs de ces variables à la fois. On peut en déduire des résultats sur la constitution chimique et sur l'association moléculaire.

Avec la fluidité, en accord avec l'ensemble des résultats obtenus avec d'autres propriétés physiques, on obtient les alignements correspondants de Carlsohn.

Coalomb (1781) paraît être le premier savant qui se soit fait une idée correcte du phénomène irréversible qu'est la viscosité d'un liquide quelconque. Dès ses premières recherches, et surtout celles très minutieuses de Poiseuille (1843), il apparut que la viscosité ou mieux son inverse la fluidité, était une fonction continue de la température. On peut admettre, dans un court intervalle de températures, que la fluidité est une fonction linéaire de la température ou mieux une fonction du second degré. Mais ces deux résultats sont insuffisants.

Une relation que j'ai déduite des expériences précises de Thorpe et Rodger, me paraît traduire les faits, dans un large domaine de températures :

$$[1] \quad \gamma = \frac{(a + b.T)^x}{(c - d.T)^y}$$

dans laquelle γ est la fluidité, T la température absolue, (a) , (b) , (c) , (d) , (x) et (y) des constantes *caractéristiques* du liquide pur normal ou assez normal.

Dans le cas où l'on fait $(x) = (y) = 1$, on retrouve l'ancienne formule de Graetz (1888) qui est satisfaisante dans beaucoup de cas. En particulier (c) est alors à peu près la température absolue critique, si l'on pose $(d) = 1$. D'autre part, avec $(b) = 1$, on a (a) voisin de la température de fusion.

Si l'on admet que (y) est nul, on tombe sur la relation de Slotte (1888), à trois constantes. Si, de plus, on pose $(x) = 1$, on arrive à la relation linéaire de la fluidité déjà signalée comme très insuffisante. L'exposant (x) de la relation de Slotte dépend assez peu de la nature du liquide pur normal, puisqu'il oscille seulement de 1,4 à 1,9.

Par contre, (a) varie beaucoup depuis 70 jusqu'à 300. Exceptionnellement, il descend à 5 pour le triméthylcarbinol.

A. J. Batschinski (1911) a encore simplifié la relation [1] en admettant que $(x) = 3$, que $(y) = 0 = (a)$. Il est manifeste que celle-ci est nettement inférieure à celle de Slotte. L'expérience montre nettement que la fluidité n'est pas proportionnelle, dans un large intervalle de températures, à la puissance cubique de la température absolue.

Dans ma formule [1], on peut éliminer (d) par simple calcul et arriver à [2], apparemment plus simple :

$$[2] \quad \gamma = \frac{(a + b.T)^x}{(c - T)^y}$$

où les constantes nouvelles n'ont plus les valeurs précédentes. Dans la pratique, (y) est voisin de 0,3 (tout au moins pour les liquides pratiquement normaux et pour des températures qui ne dépassent pas trop celle d'ébullition normale). Dans ces conditions assez peu restrictives, la constante (c) est très voisine de la température critique absolue. D'autre part (x) est alors égal à l'unité ou légèrement différent. J'ai montré autrefois que pour des tempé-

ratures pas trop au-dessus de celle d'ébullition, la densité absolue était proportionnelle à la puissance (0,3) de la température caractéristique, c'est-à-dire $(T_c - T)$, donc, dans le cas pratique de la fluidité, à $(c - T)$, puisque j'ai sensiblement $T_c = (c)$. Avec ces simplifications raisonnables, j'arrive à :

$$[3] \quad \gamma \cdot D = a + b \cdot T$$

où D est la densité absolue, mesurée avec γ , à la même température absolue ou non.

Le tableau qui suit, relatif à l'octane, justifie la formule précédente ; rapportée ici aux températures t en degrés centigrades :

$$\gamma \cdot D = 98,5 + 1,58 \, t.$$

t .	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$\gamma \cdot D$ expé.	102,0	130,6	160,3	191,5	224,5	259,8
$\gamma \cdot D$ calc.	98,5	130,0	161,6	193,2	224,8	256,4

L'accord est bon.

Dans les conditions d'application de [3], je peux admettre avec Mendelejew (1884), que (ν) , inverse de la densité absolue, est une fonction linéaire de la température T. Alors, γ apparaît bien comme une fonction du second degré de T, comme on l'admet souvent dans un petit intervalle de températures. Au contraire, si je pose que c'est la densité qui est sensiblement linéaire en T, le second membre de [3], peut s'écrire $(a + b \cdot T) = A \cdot B \cdot D$ et ainsi, je retrouve la célèbre formule de Batschinski, sous une de ses formes inhabituelles. Mise sous sa forme classique, elle devient :

$$[4] \quad \gamma = K \cdot (\nu - C)$$

La fluidité apparaît comme *proportionnelle à l'espace libre offert aux molécules du liquide*. Le produit (M.C) entre la masse moléculaire vraie M et la constante (C) de la relation (4) jouit de *propriétés additives* qui permettent d'étudier la constitution des molécules. Cette remarquable formule peut encore être retrouvée en combinant l'équation simplifiée de Bingham et l'équation d'état de Van der Waals. D'autres chercheurs, tels que Meyer et Mylius, ont été eux aussi, conduits à cette importante relation. Après Batschinski, plusieurs savants, surtout russes, en ont largement étendu le domaine de validité. Ils ont pu montrer qu'elle s'applique aux liquides organiques les plus divers, aux gaz condensés, tel que l'anhydride carbonique, et même aux sels fondus, en conservant les propriétés additives. De plus, elle possède une certaine valeur théorique.

Dans un autre groupe mathématique, se place la formule satisfaisante :

$$[5] \quad \log(n) = a + b/T + c \cdot \log(T) + d \cdot T$$

Avec ce nombre important de constantes caractéristiques (a), (b), (c) et (d), de chaque liquide, la relation logarithmique [5], est

assez peu utilisée *bien que très précise*, à mon avis. En général, avec de Guzman, avec Carrancio et d'autres, on pose que (d) est nul et même souvent que (c) est négligeable, de sorte que le logarithme ordinaire de la viscosité (η) apparaît comme une fonction linéaire croissante de l'inverse de la température absolue. C'est sous cette forme très simplifiée, mais encore assez correcte, qu'elle a été étudiée par Andrade et Sheppard, puis surtout par Prasad. Ce savant a pu montrer en particulier que pour les liquides normaux, on a :

$$b/T_0 = 1,1$$

Avec de Guzman, Carrancio, Drucker, Prasad, Hugel, on peut admettre que (b) est proportionnel à une quantité de chaleur. Alors, d'après Hugel, les liquides organiques se divisent en trois groupes par rapport à cette quantité de chaleur (Q) :

- 1° Q constant et incrément logarithmique de CH_2 normal.
- 2° Q constant mais incrément logarithmique de CH_2 trop élevé.
- 2° Q variable et incrément logarithmique de CH_2 généralement trop élevé.

Pour une même température constante, $\log(\eta)$ est calculable à l'aide d'incrément de constitution, ainsi que l'ont montré Duntan et Thole (1913) et moi-même (1935). Ces incréments sont fonction de la température. L'isomérisie soulève ici de graves difficultés, de même que les atomes halogénés.

L'ensemble de toutes les formules signalées ici ne s'applique plus aux liquides très visqueux, tels que les verres fondus. Il est alors nécessaire de recourir à l'excellente relation de Le Châtelier :

$$[6] \quad \log. \log (\eta) = a - b.t$$

que Derjaguine et ses collaborateurs viennent de vérifier pleinement au cours de leurs belles recherches sur les verres fondus. Mais ces cas, ne retiendront pas ici mon attention.

A partir de la chaleur moléculaire de vaporisation L ,

$$L = L_0 - C.T + D.T^2$$

on déduit thermodynamiquement, pour la tension (p) de vapeur :

$$[7] \quad \log (p) = A - L/4,573T + C/2. \log T + D/4,573.T$$

L'analogie avec la relation générale [5] est manifeste. J'en déduis aussitôt, en posant $(x = L_0/b.4,573)$, et $(\gamma = x.c + C/2)$, que :

$$[8] \quad \log \frac{(\eta \cdot p)}{T^\gamma} = (A + x.a) + (x.d + D/4,573).T$$

Dans la pratique, on pourra écrire :

$$[9] \quad \frac{(\eta \cdot p)}{T^\gamma} = \text{constante}$$

et même au-dessous du point d'ébullition normale :

$$[10] \quad n^x \cdot p = \text{constante}$$

ce qui revient encore à :

$$[11] \quad \frac{x \cdot dn}{n} + \frac{dp}{p} = 0$$

Cette expression a été donnée récemment par Emmanuel Lugatu, Ce savant a pu montrer qu'au-dessous du point d'ébullition, (x) avait une valeur presque constante, pour tous les liquides à peu près normaux et voisine de $9/2$. En réalité, la représentation graphique $\log(n), 1/T$, donne deux droites qui se coupent au voisinage du point d'ébullition, ce qui est conforme avec les conditions que j'ai posées au début, lors des simplifications successives de la formule générale [5]. De plus, pour les liquides anormaux, (x) est toujours inférieur à $9/2$ -(ammoniac : 3,3-acide formique : 2,6).

Avec cet ensemble de résultats, j'arrive à :

$$[12] \quad \log(n) = a + L_s/20,58.T + c. \log(T) + d.T$$

J'ai trouvé expérimentalement, pour la relation de L du second degré en T , que le rapport L_o/L_s reste voisin de 1,10, bien qu'il puisse en réalité osciller depuis 1,05 jusqu'à 1,20.

J'en déduis aussitôt que $(b) = L_s/18,8$. Ainsi je démontre que (b) est effectivement proportionnel à une certaine quantité de chaleur, plus exactement à la chaleur moléculaire de vaporisation L_s , mesurée au point d'ébullition normale. Grâce à la relation classique de Trouton, $L_s/T_s = 22$, environ, je trouve que $(b)/T_s = 1,17$, nombre suffisamment voisin de 1,1 donné antérieurement par Prasad, ainsi que je l'ai indiqué plus haut.

Dans le cas général, les exposants (x) et (y) de [9], comme d'ailleurs la constante, sont des valeurs assez caractéristiques de chaque liquide ; mais cependant, (x) demeure assez voisin de $9/2$, et d'autre part (y) reste nettement inférieur à l'unité.

En définitive, les deux groupes de formules proposées permettent de calculer les variations de la viscosité (ou de la fluidité) en fonction de la température (cela avec une égale précision) et aussi de prévoir la polymérisation :

a) Dans le premier cas : si (y) est trop différent de 0,3 et (x) de l'unité.

b) Dans le second cas : Si la relation $b/T = 1,1$ n'est pas satisfaite et si (x) est inférieur à $9/2$.

Je rappelle enfin qu'il est possible d'analyser la constitution moléculaire, en se basant, dans le premier groupe, sur l'additivité de la constante (C) de Batschinski et dans le second, sur l'additivité de $\log(n)$, à une température déterminée.

Je n'insiste pas sur les résultats ainsi obtenus et qui ont fait ici même l'objet de nombreux mémoires. Je signale en passant, que plusieurs savants ont recherché les formules du type :

$$[13] \quad n^x \cdot V = S$$

où V est le volume moléculaire vrai et S , une somme d'incrément. Mes recherches montrent que :

1° (α) est inférieur à l'unité ;

2° S dépend largement de la température.

Dans ces conditions, les formules [13] sont peu pratiques, puisqu'il entre en jeu trois variables. *On sait de plus que V est déjà additif.* Si (α) est assez petit, les variations de (n) n'influeront pas sur $V.(n^2)$ et on conservera l'additivité. C'est pourquoi, les valeurs de (α) : 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,25 ; 0,33... ont paru convenir. Elles sont même également bonnes. Il ne faut pas oublier que lorsque dans la pratique, on multiplie V par une certaine fonction d'une variable physique, c'est surtout pour obtenir une constante indépendante de la température, qui au besoin sera une somme d'incrément. C'est bien le cas par exemple, du parachor et de la réfraction moléculaire. A mon avis, les formules [13], n'ont aucune valeur, si l'on se place *exclusivement* sur le terrain de la constitution moléculaire.

La formule [10] peut aussi s'écrire :

$$[14] \quad \gamma \cdot p^{-\frac{1}{x}} = \text{constante}$$

On voit d'abord que le quotient des viscosités ou des fluidités de deux liquides normaux différents, prises à la même pression chaque fois, est une constante, indépendante de la pression et de la température. On voit ensuite que la constante doit croître avec le nombre d'atomes dans une série. Plus exactement, je trouve pour des liquides directement homologues, que cette constante (k) est une fonction linéaire croissante de la température d'ébullition.

$$\gamma \cdot p^{-\frac{1}{x}} = (m) \cdot T_e + (n)$$

où (m) et (n) caractérisent alors tous les corps de la série. Il peut arriver même que (m) soit nul c'est sensiblement le cas des paraffines).

J'utilise souvent une remarque importante qui me permet de calculer une fluidité à une certaine température. si je connais celles d'autres corps de la série à cette température et à une autre. Je porte *en abscisses* la fluidité, à une température constante, des corps directement homologues et, *en ordonnées*, la fluidité de ces mêmes corps, prise à une température commune mais différente de la précédente. J'obtiens une droite, surtout si l'écart des températures n'est pas trop grand ou si les températures ne sont pas trop élevées. A chaque température choisie pour la fluidité portée en ordonnées, j'obtiens ainsi une droite. Le faisceau de droite obtenu *est convergeant*. Si un point représentatif s'écarte de la droite prévue, on a un corps isomère et non pas un corps directement homologue. Il y a une exception avec les premiers termes de la série benzénique.

La classification électronique de correspondance que j'ai déve-

loppée précédemment ici même, ne sert pas qu'à rappeler rapidement la constitution atomique et l'analogie des éléments libres. Son utilité déjà importante dans ce cas particulier, est beaucoup plus grande, parce que la structure électronique conditionne plus ou moins profondément, la plupart des propriétés physiques de ces éléments et même de leurs composés. En effet, si je porte en abscisses une certaine propriété physique des gaz nobles et en ordonnées, la même propriété physique des éléments libres d'une classification logique (en observant en abscisses et en ordonnées les mêmes conditions physiques restrictives) les points représentatifs de correspondance sont, soit sur une ligne brisée, soit sur une ligne continue plus ou moins compliquée. Si j'adopte au contraire ma classification électronique de correspondance, je remarque que dans presque tous les cas, où la ligne brisée obtenue est la moins dentelée de toutes, c'est-à-dire la plus voisine d'une courbe continue, ou la ligne continue engendrée est la plus simple de toutes et même très souvent une droite. Cette constatation est très importante. Elle prouve que ma classification traduit le plus simplement possible, les variations des propriétés physiques. Ces résultats remarquables s'étendent des éléments libres aux éléments massifs, et avec la même précision, à tous les corps composés correspondants. L'existence généralisée des droites, des courbes simples continues ou des lignes légèrement dentelées, est donc due, non pas à des coïncidences fortuites, mais bien à l'exactitude de ma classification. Cette dernière définit non seulement qualitativement, mais encore quantitativement, les groupements des éléments et des composés.

Les propriétés physiques imposent les propriétés chimiques. Les courbes à peine brisées, les courbes continues très simples, surtout les droites maintes fois obtenues, montrent dans le cas général, la variation continue, ou tout au moins suffisamment régulière, des propriétés physiques des éléments et des composés correspondants. En conséquence, elles impliquent, pour ces mêmes groupements, la variation régulière des propriétés chimiques, avec en même temps, par suite de l'individualité de chaque courbe définissant la série correspondante, une grande analogie.

C'est pourquoi, le tableau que j'ai dressé, rassemble dans chaque verticale, des éléments présentant de grandes analogies chimiques et physiques, et pouvant donner des composés possédant une homéométrie totale.

En résumé, l'ensemble des courbes régulières et caractérisées pour chaque groupement explique simultanément, l'individualité générale de chaque famille chimique et dans chacune d'elle, par suite de la variation régulière des propriétés physiques qui entraîne celle des propriétés chimiques, la personnalité de chaque corps, malgré une grande analogie avec ses voisins.

J'avais négligé jusqu'ici d'étudier les alignements que pouvait donner la fluidité ou son inverse. Je comble à présent cette lacune. Je m'adresse à la fluidité; mais la viscosité donne des résultats semblables. J'étudie les composés halogénés organiques seulement, pour ne pas allonger le texte; mais il est bien entendu que

les composés halogénés minéraux suivent les mêmes règles, à association moléculaire semblable.

a) Pour une même température donnée, je porte en abscisses, les fluidités d'une série homéographe halogénée directe RX où R est le radical constant et X l'élément variable, en ordonnées, les fluidités de ces mêmes corps, prises à une certaine température constante, mais différente de la précédente.

Je constate :

1° Que les points isothermes se placent sur une droite caractéristique ;

2° Que ces droites isothermes ne sont pas parallèles, mais plutôt concourantes ;

3° Que la variable X ne peut représenter l'hydrogène ;

4° Que l'ordre des fluidités croissantes est RI , RBr , RCI , RF ; que RH s'intercale entre RF et RCI .

b) Je porte en abscisses, la série directe halogénée RX et en ordonnées, toute autre série halogénée directe, la température étant la même pour les abscisses et les ordonnées.

Je constate :

1° Que pour chaque série, les points représentatifs correspondants sont une droite, surtout si les séries ne sont pas trop différentes ;

2° Que les hydrures RH font exception ;

3° Que les droites précédentes ne sont pas parallèles, en général.

c) Je porte en abscisses, une série directe halogénée, à une certaine température commune et en ordonnées, une autre série directe halogénée, à une température commune égale ou différente de la précédente.

Je constate :

1° Que les points représentatifs correspondants s'alignent correctement, sauf les hydrures RH ;

2° Que les droites de correspondance ne sont pas parallèles dans le cas général.

Il est évident que ces résultats permettent de calculer une donnée absente ou de contrôler une isométrie. En effet, dans ce dernier cas, si le corps n'est pas un composé correspondant direct mais un isomère, son point représentatif n'est pas sur la droite prévue. Ainsi la fluidité apparaît comme un moyen puissant de déceler l'isométrie.

Conclusion. — Au cours de ce mémoire, j'ai donné deux types de formule qui permettent d'étudier la variation de la fluidité ou de la viscosité avec la température, avec la pression et avec plusieurs variables simultanément.

Certaines constantes de ces formules permettent de déceler l'isométrie et l'association. Elles peuvent être reliées à d'autres grandeurs physiques.

Après un rappel de mes règles de correspondance et une généralisation de leurs conséquences, j'ai obtenu avec les fluidités, des alignements satisfaisants entre les corps correspondants.

Il résulte de l'ensemble des recherches, que la fluidité ou son inverse, est un excellent moyen pour étudier la constitution molé-

culaire. En particulier, mieux que les autres propriétés physiques, même souvent que la température d'ébullition, elle permet de discerner les diverses isoméries, quelle que soit leur nature. La vitesse des transformations chimiques est nécessairement liée à la viscosité du milieu. Aussi la réaction se fait le plus lentement avec l'isomère le plus visqueux, toutes les autres conditions restant égales. Mêmes résultats pour la diffusion et pour les mobilités électriques. Ce sera par exemple, chaque fois, le cas du composé *trans*, plus visqueux que le composé *cis*. On a donc, selon moi, avec ces trois derniers cas, un moyen d'étudier l'isomérie (*).

(Institut chimique de Montpellier.)

N° 69. — Sur l'allure générale de l'absorption de la chloropicrine par les poudres de charbons actifs humides; par R. LOISY.

(26.9.1939).

On montre que les pouvoirs absorbants et les vitesses d'absorption varient dans le même sens que la concentration de la chloropicrine dans la phase gazeuse. La variation avec la concentration est très lente dans le cas du pouvoir absorbant et plus rapide en ce qui concerne les vitesses d'absorption.

On donne, dans cette note, les résultats d'un certain nombre de mesures qui permettent d'avoir une idée de l'allure de l'absorption de la chloropicrine contenue dans un courant d'air par les charbons actifs humides.

Nature des mesures effectuées. — On s'est efforcé de déterminer comment variaient avec la concentration en chloropicrine la rapidité de l'absorption et la quantité de chloropicrine fixée lorsque la saturation est pratiquement atteinte.

Pour cela, les poudres de charbon ont été mises en suspension dans un courant d'air contenant la chloropicrine sous des concentrations variables.

On a ensuite déterminé les quantités de chloropicrine fixées par le charbon pour divers temps de contact avec la phase gazeuse.

La rapidité de l'absorption étant fonction du contact entre les phases solide et gazeuse, on a essayé de maintenir ce contact dans des conditions suffisamment définies.

Enfin, on s'est arrangé pour que, dans chaque essai, la quantité de chloropicrine fixée ne constitue toujours qu'une faible part de l'agressif ayant traversé la nacelle.

En conséquence, pendant la durée de chacun des essais, la con-

(*) Effectivement, j'ai pu vérifier depuis l'envoi de manuscrit, que la diffusion d'un même ion et sa mobilité électrique étaient plus faibles dans le solvant *trans* que dans le solvant isomère *cis*.

centration moyenne de la chloropicrine dans la phase gazeuse en contact avec le charbon est toujours restée voisine de la concentration initiale.

On a donc pu raisonner sur les résultats obtenus à peu près comme si l'absorption de la chloropicrine s'était faite durant chaque essai dans une atmosphère de concentration constante.

II. Nature des charbons actifs. — On a utilisé 2 charbons actifs industriels A et B préparés par activation à la vapeur d'eau. Leur granulation était comprise entre les tamis 140 et 300 de la série de Renard (perces : 0,089 mm. et 0,056 mm.).

Ils ont été amenés, pour effectuer cette étude, à l'humidité d'équilibre à 18° dans une atmosphère de degré hygrométrique 90, soit 28 0/0 pour le A et 35,8 0/0 pour le B (humidité évaluée en 0/0 du charbon humide). Ces valeurs indiquent un degré d'activation assez faible pour le A et élevé pour le B.

III. Conditions expérimentales. — On pèse 500 mg. de charbon humide dans une nacelle constituée par un anneau d'aluminium évidé (voir schéma I) sur une face duquel est collée une feuille de papier alfa poreuse, se laissant facilement traverser par l'air. Le charbon étant pesé, on l'emprisonne dans l'anneau en collant une deuxième feuille de papier alfa sur la face supérieure.

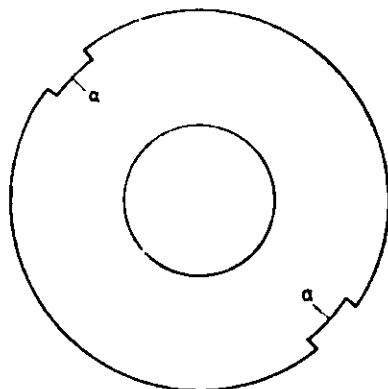
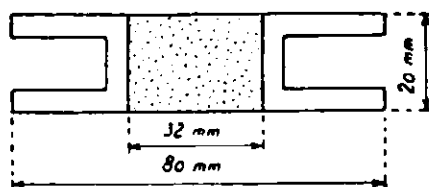


Schéma I.

On fait alors passer de bas en haut, à travers la nacelle, un courant d'air possédant les caractéristiques suivantes :

Débit.....	1800 litres/heure
Température (1).....	18° ± 1
Degré hygrométrique (1).....	90
Concentrations en chloropicrine en mg. par litre utilisées au cours des différents essais.....	50 5 0,5 0,05

(1) Ces valeurs étant celles qui sont utilisées dans les essais d'estimation des charbons actifs industriels.

En opérant de cette façon, les conditions de contact entre les phases solide et gazeuse sont suffisamment définies pour que les chiffres obtenus pour les quantités de chloropicrine fixées soient reproductibles, à quelques pour cent près.

Remarque. — Lorsque les conditions de contact sont mal définies, la mesure de la rapidité de l'absorption n'a pas de sens.

C'est ainsi qu'il est impossible de retrouver les mêmes résultats, pour les quantités de chloropicrine fixées inférieures à la saturation, lorsqu'on opère avec des poudres de charbon ayant tendance à s'agglomérer.

En effet, dans ce cas, qui semble toujours être celui des poudres très fines de charbon humide, il se forme des globules qui faussent entièrement les conditions de contact.

IV. *Appareillage.* — Pour les concentrations en chloropicrine de 50 mg. et 5 mg. par litre, on a utilisé l'appareil décrit dans une précédente note (2). Le courant d'air produit par un ventilateur est porté au degré hygrométrique 90 par barbotage dans une solution d'acide sulfurique à 16° B. Au moyen d'une burette graduée, la chloropicrine est introduite en quantité convenable et volatilisée dans le courant d'air. Ce dernier, après avoir traversé un tube-laboratoire contenant la nacelle, vient se débarrasser de sa chloropicrine sur une colonne de charbon humide et rentre à nouveau dans le ventilateur.

La nacelle était disposée dans le tube-laboratoire entre deux anneaux d'aluminium et maintenue au moyen d'un ressort (schéma II).

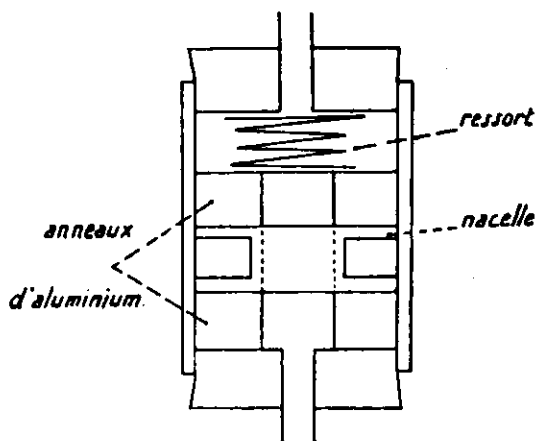


Schéma II.

Dans le cas des concentrations plus faibles on a utilisé le montage suivant : (schéma III).

L'air sortant du débit-mètre D₁ à 1800 litres/heure, se charge de chloropicrine à raison de 5 mg. par litre, dans le ballon A. Puis, le courant gazeux est divisé en 2 parties. L'une va se débarrasser de la chloropicrine en gardant son humidité dans un flacon B rempli de charbon à l'humidité d'équilibre dans une

(2) R. Loisy, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 1509-1516.

atmosphère de degré hygrométrique 90, puis va finir de se conditionner dans le thermostat M et le barboteur N à eau acidulée.

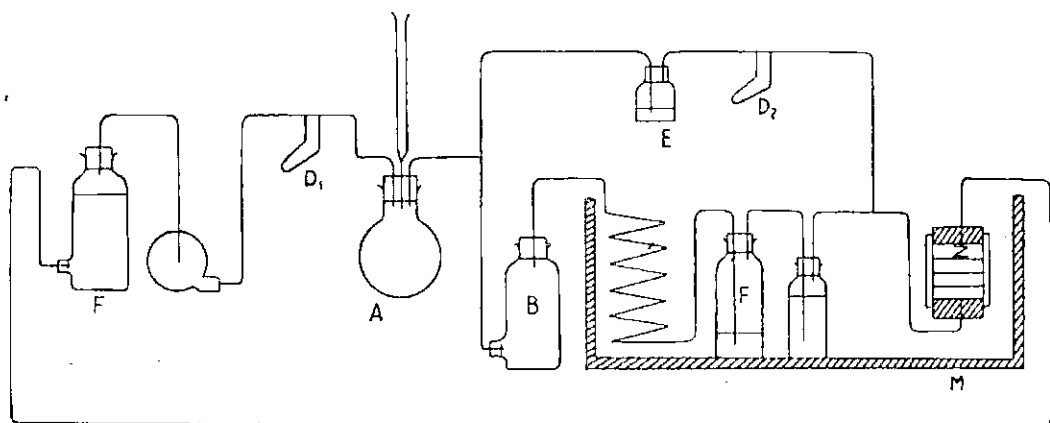


Schéma III

La seconde partie traverse un barboteur à mercure E, puis un débit-mètre D_2 et va rejoindre le premier courant juste avant le tube-laboratoire.

Enfin, à la sortie du tube-laboratoire, le courant gazeux est débarrassé de sa chloropicrine grâce au flacon F rempli de charbon actif à l'humidité de l'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 90.

En enfonçant plus ou moins profondément le tube adducteur de gaz dans le mercure en E, on règle le débit du courant contrôlé par le débit-mètre D_2 . On voit que, si ce dernier indique un chiffre de $1800/N$ litres/heure, la concentration de la chloropicrine, à l'entrée du tube-laboratoire, sera de $5/N$ mg. par litre. N étant dans ces essais, au moins égal à 10, on a jugé inutile de parachever le conditionnement de cette faible partie du courant gazeux.

Dosage de la chloropicrine. — Pour doser la chloropicrine fixée par le charbon, on a employé la technique suivante :

Faire bouillir le charbon contenant la chloropicrine durant 20 minutes avec 50 cm^3 d'une solution à 20 0/0 de sulfite de sodium.

Diluer avec de l'eau bouillante de façon à ce que la concentration du chlore dans la solution soit inférieure à 0,1 0/0. Faire bouillir encore 5 minutes. Peser cette solution. En filtrer une portion et en prélever une partie aliquote. Ajouter à la prise d'essai pesée un excès d'acide nitrique (pour détruire le sulfite) de l'alun de fer et du nitrate d'argent $N/20$ en quantité convenable pour effectuer le dosage du chlore par la méthode de Charpentier-Vohlard. Faire bouillir pour chasser le gaz sulfureux et agglomérer le précipité formé.

Titrer après refroidissement.

VI. *Résultats des mesures.* — Ils sont consignés dans le tableau suivant :

Quantités de chloropicrine absorbées en fonction du temps.

	Quantités de chloropicrine fixées en mg. par g. de charbon sec pour le charbon A et les concentrations de				pour le charbon B et les concentrations de			
	50 mg. par litre	5 mg. par litre	0,5 mg. par litre	0,05 mg. par litre	50 mg. par litre	5 mg. par litre	0,5 mg. par litre	0,05 mg. par litre
Après								
10 minutes ...	563	238	90	4,0	905	495	70	5,5
20 — ...	584	384	157		925	648	151	
30 — ...	614	402	202	12,8	935	674	202	
50 — ...			231				233	
60 — ...			240				260	31,8
90 — ...			270				259	
150 — ...				28,0				48,0
210 — ...				41,0				06,8

Vil. *Examen des résultats et conclusions.* — L'examen des résultats conduit à formuler les observations suivantes valables pour les 2 charbons.

1° Pour les concentrations de 50—5 et 0,5 mg. par litre, on a atteint pratiquement la saturation et on remarque que le pouvoir absorbant maximum ne diminue que très lentement avec la concentration : quand celle-ci passe de 100 à 1, le pouvoir absorbant varie de 4 à 1. A 0,05 mg., bien que la saturation n'ait pas été atteinte, on peut dire que le pouvoir absorbant est encore très important.

2° Les vitesses d'absorption décroissent plus vite que les pouvoirs absorbants en fonction de la concentration. A 50 mg. par litre, par exemple, la saturation est pratiquement atteinte en 10 minutes, alors qu'à 0,5 mg. par litre, la quantité de chloropicrine fixée au bout de ce même temps est inférieure au 3/10 de la saturation.

A la concentration de 0,05 mg. par litre cette décroissance est encore plus marquée (chloropicrine fixée en 10 minutes inférieure au 1/10 de la saturation). L'absorption est très lente et, après 3 h. 30, on est encore loin de la saturation.

En résumé, pouvoir absorbant et vitesses d'absorption varient dans le même sens que la concentration de la chloropicrine dans la phase gazeuse. La variation avec la concentration est très lente dans le cas du pouvoir absorbant et plus rapide en ce qui concerne les vitesses d'absorption.

Je tiens à adresser à MM. Renaud et Courty, mes remerciements les plus vifs pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

N° 70. — Sur l'absorption de la chloropicrine sous très faible concentration par les charbons actifs humides; par R. LOISY.

(26.9.1939.)

On décrit un appareil permettant de réaliser un courant d'air contenant de très faibles quantités de vapeur sous une concentration donnée. On montre que les charbons actifs humides possèdent d'excellentes propriétés absorbantes pour une concentration de chloropicrine inférieure au seuil de sensibilité de ses réactions habituelles.

Nous avons voulu nous rendre compte de la valeur absorbante des charbons actifs humides vis-à-vis de la chloropicrine contenue dans un courant d'air lorsque la concentration de ce produit est inférieure au seuil de sensibilité des diverses réactions utilisées pour sa détection en phase gazeuse (environ 5 mg./m³).

Nature des essais effectués. — L'étude a porté sur 3 charbons actifs industriels préparés par activation à la vapeur d'eau. Pour faire porter l'expérimentation sur toute la gamme des produits préparés par l'industrie, les degrés d'activation ont été choisis : faible pour le premier charbon, moyen pour le deuxième, fort pour le dernier.

La granulation de ces 3 charbons était comprise entre les tamis 8 et 16 de la série de Renard.

Ils ont été amenés, pour l'étude, à leur humidité d'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 90, soit 25 0/0 pour le moins activé, 30 0/0 pour l'activation moyenne, 35 0/0 pour le très activé (teneurs en eau évaluées en 0/0 du charbon humide).

Pour l'estimation de leur valeur absorbante, on a procédé pour chacun de ces charbons de la façon suivante : le produit a été disposé dans un tube de verre de manière à réaliser une colonne de 20 mm. de diamètre et 40 mm. de hauteur.

On a fait ensuite traverser cette colonne par un courant d'air d'environ 100 litres/heure (exactement 102) contenant la chloropicrine sous une concentration d'environ 0,5 mg. par m³. Le temps de contact d'un point de la masse gazeuse avec le charbon était donc d'environ 1/2 seconde, ce qui correspond aux conditions d'utilisation des charbons dans la pratique.

Après avoir fait passer le courant gazeux pendant 72 heures, on a dosé la quantité de chloropicrine retenue par le charbon humide.

Appareillage. — Il comprend les éléments suivants (voir schéma):

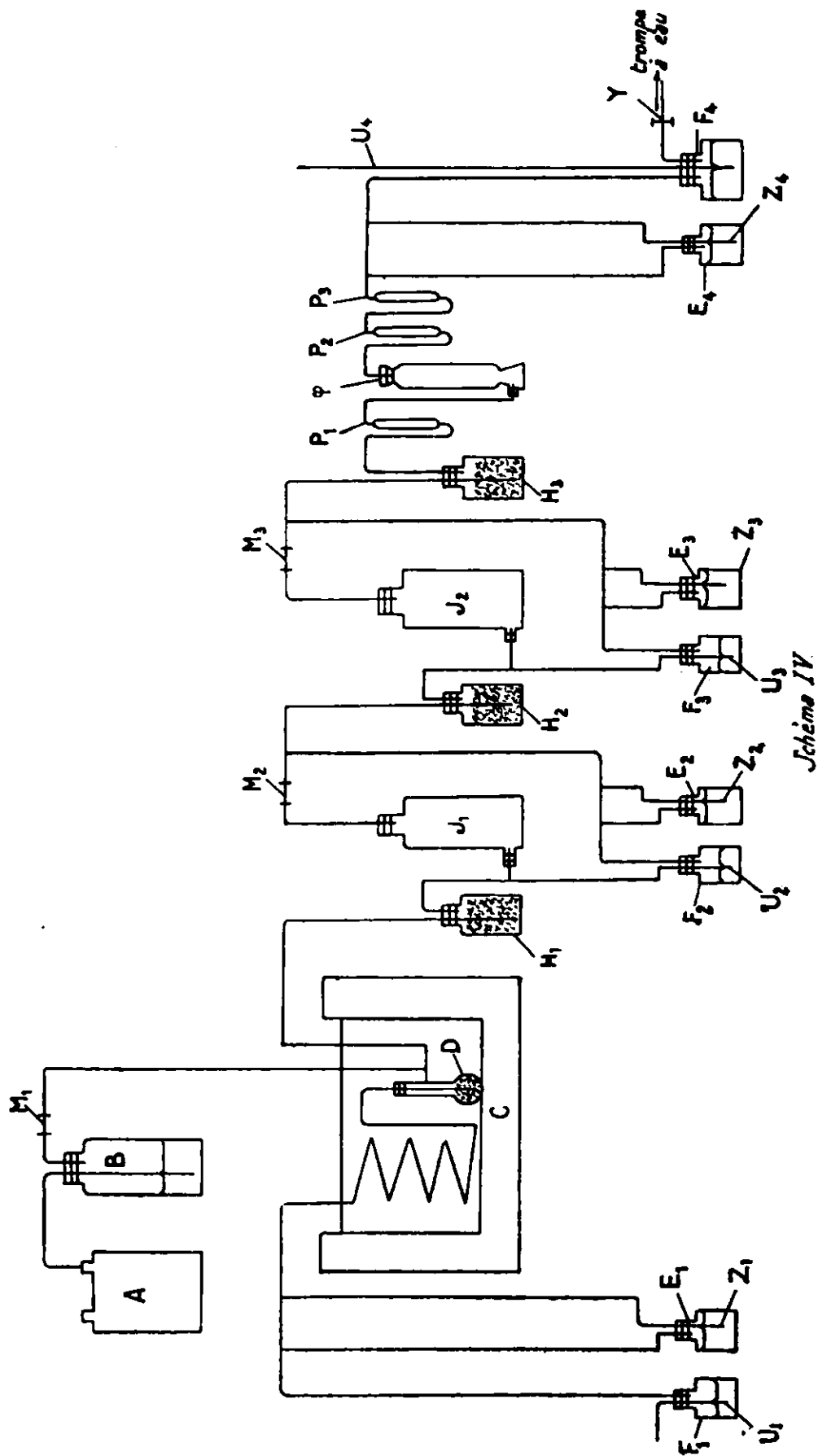
1° Un compteur A mesurant le débit du courant de 102 lit./h. ;
2° Un flacon de 10 litres B, contenant 4 litres d'acide sulfurique à 16° B. Le courant d'air, en barbotant dans cet acide, prend un degré hygrométrique voisin de 90 ;

3° Un thermostat C, contenant de l'eau maintenue au 1/10 de degré à la température de 24°,5. Dans cette eau, est plongé un barboteur D, contenant des billes de verre et rempli de chloropicrine. Un courant d'air de 290 cm³/heure, de débit contrôlé par le débitmètre E₁ et réglé par le barboteur à SO₄H₂, F₁, vient se saturer de chloropicrine en D après avoir pris la température de 24°,5 dans le serpentín G. Une fois saturé de chloropicrine, ce courant d'air vient se mêler au courant de 102 litres/heure en passant dans un flacon H₁ rempli d'anneaux de Raschig.

4° Le courant gazeux est ensuite divisé en deux parties. La première vient se débarrasser de la chloropicrine dans une fontaine de 5 litres, J₁, remplie de charbon à l'humidité d'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 90.

La deuxième, d'un débit de 1,45 litre/heure, traverse un barboteur à mercure F₂, puis un débitmètre E₂. Les deux courants viennent ensuite se mélanger sur les anneaux du flacon H₂ ;

5° Une seconde réduction de concentration se fait de la même



manière par la fontaine de 5 litres J_2 , le barboteur F_3 , le débitmètre E_3 (débit : 8,3 litres/heure) et le flacon H_3 ;

6° Après tous ces traitements, le courant gazeux doit posséder la concentration voulue en chloropicrine. Il passe sur la colonne de charbon humide décrite plus haut.

Pour s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil, on dispose à la suite du charbon humide P_1 une colonne φ de soude pour dessécher l'air, 2 absorbeurs P_2 et P_3 contenant chacun une colonne de charbon sec de 12 mm. de diamètre et 90 mm. de hauteur.

Le dosage de la chloropicrine dans les 3 colonnes de charbon permet de vérifier si la teneur en chloropicrine du courant d'air possède bien la valeur prévue.

Après tous ces absorbeurs, le courant d'air se rend à un débitmètre E_4 et enfin, à une trompe à eau, par l'intermédiaire du flacon régulateur de débit F_4 contenant du mercure.

Réglage des débitmètres. — 1° Le débit en E_4 se règle en enfonçant plus ou moins dans le mercure le tube de rentrée d'air U_4 du flacon F_4 . La pince à vis Y est réglée de façon qu'il y ait toujours une rentrée d'air par U_4 , et de façon également, que cette rentrée d'air ne provoque pas un barbotage trop tumultueux dans le flacon F_4 .

2° Les débits en E_1 , E_2 , E_3 sont réglés en enfonçant plus ou moins dans le liquide les tubes U_1 , U_2 , U_3 , des barboteurs E_1 , E_2 , E_3 .

Pour assurer le fonctionnement de ces dispositifs, on avait interposé en M_1 , M_2 , M_3 des tubes capillaires créant des dépressions suffisantes.

D'autre part, les extrémités Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 des tubes des débitmètres avaient été étirées en fines pointes de manière à amortir les mouvements des colonnes de liquide.

Résultats obtenus. — La tension de vapeur saturante de la chloropicrine à 24°,5 correspond à une concentration de 164 g. par m^3 . Le facteur de réduction de la concentration était de :

$$\frac{0,29 \times 1,45 \times 8,3}{102_3} = 3,5 \times 10^{-6}$$

La concentration finale théorique était donc de :

$$164 \times 3,5 \times 10^{-6} = 5,75 \times 10^{-4} \text{ g. par } m^3.$$

Or, on a trouvé dans les 3 essais d'absorption par les charbons humides les chiffres suivants :

$$6,35 \times 10^{-4} \quad 6,55 \times 10^{-4} \quad 5,85 \times 10^{-4}.$$

L'écart maximum avec le chiffre théorique est d'environ 10 0/0.

L'accord peut être considéré comme satisfaisant si l'on remarque que la chloropicrine est vraiment à l'état de traces dans le courant d'air. Sa teneur est, en effet, de 1/2 millionième environ et sa pression partielle est inférieure à 10^{-4} mm. de mercure.

Enfin, dans tous les cas, la colonne de charbon humide a arrêté intégralement la chloropicrine. Les charbons humides ont donc d'excellentes propriétés absorbantes pour les très faibles concentrations de chloropicrine contenues dans un courant d'air.

**N° 71. — L'influence de l'humidité dans la réaction entre le soufre et l'argent. II^e partie;
par John William SMITH.**

(28.9.1939.)

Les observations exposées précédemment montrant que l'argent n'est pas attaqué par les vapeurs de soufre quand les deux produits sont absolument secs ont été confirmées. Il est suggéré que les résultats contraires, obtenus par M. Taradoire, peuvent être associés avec l'emploi qu'il a fait de solvants organiques pour les nettoyages.

Dans un récent article (1) M. F. Taradoire décrit des expériences dans lesquelles il trouve que le soufre attaque rapidement l'argent, même quand les deux constituants ont été soigneusement séchés avant d'être mis en contact. Comme ce résultat est en contradiction directe avec une observation faite par moi il y a quelques années, il me paraît intéressant à donner quelques détails complémentaires sur la technique employée dans les expériences décrites alors, et d'autres observations qui complètent celles précédemment exposées et qui donnent des raisons possibles pour lesquelles M. Taradoire n'a pas pu réobtenir mes résultats.

Dans les expériences originales, du soufre pur commercial a été soigneusement moulu avec de l'eau, séché, puis redistillé trois fois, la dernière fois sous vide. Le produit était finement pulvérisé dans un mortier d'agate et conservé sous vide dans un dessiccateur jusqu'à son emploi.

On a utilisé une feuille d'argent pur commercial. La surface était grattée avec une lame bien aiguisée et l'échantillon n'était plus ensuite manipulé qu'avec des pinces. L'emploi de liquides organiques pour laver la feuille était délibérément écarté, par suite de la possibilité de dépôt d'un film très fin de graisse ou d'autres impuretés sur la surface.

L'oxyde de phosphore était sublimé à nouveau dans un courant d'oxygène sec et conservé dans de petites ampoules scellées jusqu'à leur emploi.

Le chlorure de calcium était préparé immédiatement avant l'emploi par calcination du produit commercial anhydre; il était ensuite réduit en une poudre grossière.

Le processus adopté pour le séchage séparé de l'argent et du soufre et pour les amener en contact a été décrit dans un article précédent (2).

Dans toutes les expériences précédentes, du verre dur (« Durosil » « Jena red line ») était employé à la fois pour le tube intérieur à parois minces et pour le tube extérieur à parois plus épaisses.

Une répétition récente des expériences précédentes, les a confirmées sous tous les rapports. Toutefois les observations qui suivent peuvent être maintenant exposées.

Dans les tubes originaux, dans lesquels les matières furent séchées au contact d'anhydride phosphorique, on ne peut observer

maintenant aucun signe d'altération, bien que l'argent et le soufre aient été ensemble en présence de chlorure de calcium, l'argent montre une très légère altération après un an, il a été attaqué d'une manière considérable après presque dix ans.

Il a été aussi rapporté précédemment que lorsque le soufre séché et l'argent étaient chauffés dans un tube scellé jusqu'à fusion du soufre, aucune altération n'était observée sur la surface d'argent qui n'était pas immergée dans la masse fondue, mais que l'autre partie semblait avoir été attaquée légèrement. D'autres expériences ont été faites avec un tube dans lequel les produits avaient été séchés pendant trois jours, avant d'être mis en contact. Après une semaine aucun signe d'altération n'était décelable sur l'argent, le soufre et l'anhydride phosphorique dans ce tube ont été chauffés pendant un certain temps à 160°C . Les observations subséquentes montrent qu'une réaction s'est produite entre l'argent et le soufre fondu, le métal étant attaqué dans les régions où il avait été sous la surface du soufre et au point où des gouttes de soufre étaient restées à sa surface. Les autres, cependant, étaient et sont restées tout à fait inattaquées ; il n'y avait aucun signe d'altération générale.

En vue d'expliquer la différence de ces résultats et de ceux donnés par M. Taradoire, des expériences ont été faites récemment avec des produits moins purs et avec des précautions moindres que celles prises dans les essais précédents.

1° On a employé du verre mou à la soude au lieu du verre dur précédent.

2° On s'est servi de fleur de soufre ordinaire au lieu du produit purifié. Quand les produits étaient séchés séparément sur de l'anhydride phosphorique pendant trois jours, avant d'être mis en contact, aucune altération n'a cependant pu être observée.

Dans une autre série d'essais l'anhydride phosphorique purifié a été remplacé par un produit commercial ordinaire connu pour contenir des traces d'oxydes inférieurs, c'était, pense l'auteur, la raison la plus probable de la différence, puisque un tel produit sous l'influence de l'humidité peut libérer des traces de phosphore d'hydrogène, qui peut commencer l'attaque sur l'argent. Après séchage séparé des produits pendant quatre jours et après les avoir tenus en contact pendant un mois aucune trace d'altération n'a pu être observée sur l'argent.

La dernière possibilité de différence peut être dans la manière de préparer l'argent. Des expériences ont été faites pour cela en employant pour nettoyer la surface du métal quelques-unes des méthodes employées par M. Taradoire ; des morceaux d'argent étaient polis avec de la fine poudre d'émeri, ils étaient ensuite soigneusement lavés avec de l'eau. Après avoir enlevé l'eau restante avec du papier filtre, un morceau était lavé avec de l'alcool éthylique (échantillon A), un autre avec du benzène (échantillon B) et un avec de l'éther (échantillon C). Ils étaient séchés à l'air avant l'emploi. Ces échantillons étaient scellés séparément dans des tubes comme auparavant en contact avec de l'anhydride phosphorique et après trois jours les ballons intérieurs contenant du soufre

et encore de l'anhydride phosphorique étaient cassés et l'argent et le soufre étaient mis en contact.

Après deux jours une altération devint perceptible en différents points sur l'échantillon B et après trois jours la même chose était observée sur l'échantillon C. Après dix jours l'attaque sur l'échantillon B était devenue certaine, celle sur l'échantillon C était moins prononcée, mais aussi tout à fait certaine, tandis que le début de l'attaque sur l'échantillon A pouvait à peine être décelée.

Ces comportements étaient très différents de ceux des échantillons qui avaient été seulement nettoyés par grattage, mais l'attaque n'était en aucune manière aussi forte qu'avec des produits non séchés.

Cette observation peut donner l'explication de la différence des résultats de M. Taradoire et des miens. Il est possible que des traces de solvants organiques adhérant à l'argent ou restant dans des interstices capillaires puissent catalyser l'action du soufre, soit en agissant comme solvant pour ce dernier, soit par un mécanisme d'activation. Il paraît plus sûr d'éviter l'emploi de solvants organiques; en tous cas le grattage avec un couteau ne paraît pas introduire d'impuretés qui empêchent la réaction, puisque des échantillons préparés de la même manière, mais non séchés, montrent une attaque rapide au contact du soufre.

On peut remarquer que les expériences de Chavastelon (3) citées par M. Taradoire ne permettent guère de conclusions.

D'après sa brève description, il paraît avoir observé que contrairement aux produits humides, le soufre et l'argent séchés n'entrent pas en réaction quand ils étaient maintenus à une certaine distance l'un de l'autre, mais que la réaction avait lieu quand ils étaient amenés en contact véritable. Sa méthode pour sécher les échantillons n'était toutefois pas du tout rigoureuse puisque les tubes étaient seulement fermés par un bouchon paraffiné et non pas scellés, tandis que son produit desséchant : l'acide métaphosphorique, est un produit desséchant plutôt incertain.

Finalement, on peut aussi mentionner que les réactions entre le cuivre et les vapeurs de soufre, en l'absence d'air et à température ambiante et entre le bioxyde de manganèse et les vapeurs de soufre à environ 270° sont retardées par l'absence d'humidité, mais que dans les conditions expérimentales jusqu'ici obtenues elles ne sont pas complètement arrêtées. Les détails de ces recherches seront publiés ailleurs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. chim.* (5), 1939, 6, 1249.
- (2) J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 860.
- (3) CHAVASTELON, *C. R.*, 1923, 171, 1217.

**N° 72. — La constitution moléculaire
d'après le volume moléculaire ;
par Raymond LAUTIÉ.**

(1.10.1939.)

L'architecture moléculaire et l'association moléculaire peuvent être trouvées et discutées assez simplement, à partir d'une formule de l'auteur :

$$\log (V - V_0) = A - B/T + C. \log (T) + D.T$$

reliant le volume moléculaire (V) à la température absolue T.

La densité du corps pur liquide D, inverse du volume spécifique (ν), en équilibre thermodynamique avec la vapeur de densité (d), est une fonction décroissante de la température absolue T, depuis la valeur maxima D₀, relative au zéro absolu, jusqu'à la valeur minima D_c, se rapportant à la température critique T_c. Tout le monde connaît la relation linéaire célèbre de Cailletet-Mathias :

$$\frac{D + d}{2} = D_0/2 - a.T \quad (1)$$

Il semble cependant que dans plusieurs cas, le diamètre des densités ne soit pas exactement rectiligne, mais plutôt une fonction du second degré en T. Plus correctement $\frac{(D + d)}{2}$ expérimental est supérieur au $\frac{(D + d)}{2}$ théorique, vers le zéro absolu, et inférieur, vers le point critique. En particulier, dans ce dernier cas, le diamètre s'incurve subitement vers les abscisses, *très près* du domaine critique. Quelle que soit la différence constatée, la loi très simple de Mathias représente suffisamment bien, pour la pratique, l'ensemble des phénomènes et permet même de calculer une valeur assez correcte de la densité critique.

Il existe un autre type de formule, moins simple mais plus satisfaisant :

$$D - d = K.(T_c - T)^x \quad (2)$$

avec (x) toujours inférieur à l'unité. Pour les liquides normaux je trouve :

$$0,25 \leq x \leq 0,35.$$

Juepter (1913) adopte (0,33). J'admets avec Sugden (1927), le nombre voisin (0,30). Si l'on recherche une grande précision, il faut déterminer pour chaque liquide, la valeur vraie de (x) et ne pas se contenter de la valeur moyenne (0,30).

Les résultats précédents montrent nettement que, *dans un large intervalle de températures*, on ne peut utiliser la relation linéaire

en T , de la densité ou de son inverse, comme faisait Mendeleeff.

La formule (2) peut aussi s'écrire au voisinage ou au-dessous de la température absolue d'ébullition T_c :

$$V = V_0 / (T_c - T)^x \quad (2 \text{ bis})$$

en désignant par V le volume moléculaire — ($V = M \cdot v$).

L'expérience me montre que (x) s'écarte d'autant plus de (0,3) ou est moins constant, que le liquide est plus associé. Sugden a constaté que V_0 est additif. Les incréments de cette somme caractérisent les atomes et les liaisons. L'isomérisie a peu d'influence, mais il est bon d'en tenir compte. Je remarque assez fréquemment que V_0 est à peu près la moyenne des volumes moléculaires du liquide et de son solide. Cette constatation, comme d'ailleurs la règle d'additivité, n'est valable que pour les liquides normaux.

Rankine (1849) donne la relation logarithmique :

$$\log(V) = -A + B \cdot T - C/T. \quad (3)$$

Malgré ses trois constantes, (3) n'est pas supérieure à la relation linéaire de Mendeleeff. Il est de beaucoup préférable d'utiliser celle de Mallet et Friedrich (1902) (*).

$$(V) = A - B \cdot \log(D - T) \quad (4)$$

où (D) me paraît voisin de la température absolue critique, ou mieux, celle un peu plus compliquée, de Barbolescu (1932) :

$$\log(V) = A/(T_c - T) - B \cdot \log(T_c - T) - C \cdot (T_c - T + K) \quad (5)$$

Je pourrais citer encore bien d'autres formules (comme celles de Mills) qui présentent un intérêt réel ; mais ceci allongerait trop ce rapide historique.

L'expérience m'a conduit à la relation logarithmique très générale, d'une bonne précision dans les conditions ordinaires :

$$\log(V - V_0) = A - B/T + C \cdot \log(T) + D \cdot T \quad (6)$$

et qui peut se réduire, au voisinage et au-dessous de T_c , à :

$$\log(V - V_0) = A - B/T. \quad (6 \text{ bis})$$

Cette dernière expression est bien vérifiée, et souvent même hors du domaine qu'il lui est imposé, malgré sa simplicité. Le volume limite V_0 représente le volume qu'occuperaient les N molécules du corps liquide, s'il pouvait exister dans cet état au zéro absolu et si la relation précédente restait encore correcte, ce qui ne me paraît pas très rigoureux.

Le volume limite V_0 jouit de propriétés additives caractéris-

(*) Ce qui est en accord avec ma formule de fluidité

$$\varphi = A - B \cdot \log(D - T).$$

tiques des atomes, des liaisons et des isoméries, etc... En accord, avec mes résultats sur les autres propriétés physiques des liquides, je pose que l'incrément de la simple liaison carbo-carbonée est nulle. Pour simplifier les calculs, j'admets même que toutes les simples liaisons sont nulles :

Voici quelques incréments :

C = 8,78	H = 4,31	Cl = 19,15	Br = 24,75	I = 32,05
CH ₂ = 17,40	(CO ₂) acide = 26,00	(CO) cétone = 17,39		
(O) éther oxyde = 8,61	isométrie de position = 0,60			

Voici quelques exemples :

	<i>n</i> C ₈ H ₁₈	<i>n</i> C ₈ H ₁₆	<i>n</i> C ₇ H ₁₄	<i>n</i> C ₆ H ₁₂	<i>is</i> C ₈ H ₁₈	<i>is</i> C ₆ H ₁₂	<i>is</i> C ₇ H ₁₄
V calc.	95,62	113,02	130,42	147,82	96,22	113,62	131,02
V expé.	96,0	113,0	130,4	148,1	96,5	113,0	130,9

Les quelques résultats que je donne ici sont très bons. Pour l'ensemble de mes recherches que je ne reproduis pas, pour ne pas allonger le texte, et qui porte sur 7 paraffines, 5 éthyléniques, 6 benzéniques, 10 chloroorganiques, y compris le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, 7 bromoorganiques, 7 iodoorganiques, 5 cétones, 5 éthers oxydes, 3 aldéhydes, 3 acides, 15 esters, la précision est meilleure que 2 0/0 et très souvent que 1 0/0, en exceptant l'acide formique, l'acide acétique, et l'aldéhyde formique, c'est-à-dire les corps trop polymérisés. En particulier, le benzène apparaît ici, comme constitué par un noyau hexacarboné, à trois doubles liaisons éthyléniques, conformément au schéma de Kékulé.

Si l'on ne tient pas compte de l'additivité de V_0 , la formule (6 bis) s'applique encore à certains gaz liquéfiés, tel que l'anhydride carbonique, ou à des éléments liquides, tel que le brome. Elle est donc suffisamment générale.

La constante (B) n'est pas quelconque. Je la trouve, à peu près, proportionnelle à la température absolue d'ébullition :

$$B/T_e = 1,15 \text{ (environ).}$$

Par comparaison avec la formule logarithmique des tensions de vapeur, déduite de la thermodynamique, j'arrive, au-dessous de T_e , à :

$$p = K \cdot (V - V_0)^x \quad \text{ou} \quad \frac{dV}{V - V_0} = \frac{1}{x} \cdot \frac{dp}{p} \quad (9)$$

L'expérience me montre que (x) reste voisin de 9/2. De plus, j'ai antérieurement établi pour les chaleurs latentes moléculaires de vaporisation que $L_0/L_e = 1,10$ environ. En supplément, d'après Trouton, $L_e/T_e = 22$, environ. Donc, $B/T_e = 1,17$, nombre très voisin du résultat expérimental précédent : 1,15. Je peux dire aussi que (B) est proportionnelle à la chaleur latente moléculaire de vaporisation. Dans le cas général, j'ai donc :

$$\log (V - V_0) = A - \frac{L_0}{20,58, T} + C \cdot \log (T) + D \cdot T \quad (10)$$

Avec les liquides polymérisés, je constate que (x) est inférieur à $9/2$; que B/T_c s'écarte de 1,15 et même parfois que (B) n'est pas constant, mais varie avec la température. Autrement dit, pour de pareils liquides, *simultanément*, l'additivité de V_0 , et les deux relations $(x) = 9/2$ et $B/T_c = 1,15$ ne sont pas satisfaisantes. Donc la relation proposée permet de déceler nettement l'association.

Le volume critique V_c est proportionnel à V_0 . J'ai, à peu près, $V_c/V_0 = 3,2$. Il en résulte que l'additivité de V_0 entraîne celle de V_c et réciproquement. En première approximation, V_0 est la moyenne des volumes du liquide et du solide au point de fusion.

Conclusion. — La formule proposée, même sous sa forme simplifiée, permet d'approfondir la constitution moléculaire d'un liquide pur, et le degré d'association. Ces deux considérations mises à part, malgré leur grand intérêt, elle relie le volume à la température et même à la tension de vapeur, avec une précision qui peut être très grande.

(Institut Chimique de Montpellier.)

N° 73. — Considérations complémentaires sur les isotopes naturels; par Raymond LAUTIE.

(1.10.1939.)

La relation isotopique ($P = Z + 2 \cdot x$), entre le poids atomique P de l'isotope et son numéro atomique Z , est satisfaite à 24,2 0/0 près, dans le cas général; à 5,2 0/0 près, par les isotopes d'abondance égale ou supérieure à 23 0/0; à 4,7 0/0 près, par les isotopes de poids atomique maximum; à 4,8 0/0 près, par les isotopes d'abondance maxima dans l'élément. Les isotopes de poids pair sont les plus abondants et les plus nombreux dans l'élément et surtout dans la nature.

Soit l'isotope naturel non radioactif de poids atomique P (nombre pratiquement entier) et de numéro atomique Z . J'ai démontré (R. Lautié, *Ball. Soc. Chim.*, 1938, 5, 696; 1939, 6, 387 et 678) la relation :

$$P = Z + 2 \cdot x \quad (1)$$

où (x) est un nombre entier positif, plutôt Impair.

Sur les 273 isotopes naturels connus des 83 éléments naturels peu ou pas radioactifs isolés aujourd'hui, parmi les 92 possibles, elle est confirmée 207 fois et infirmée 66, soit une précision de 24,2 0/0. Sous cette constatation brutale, elle paraît certes traduire un résultat physique indéniable, mais être assez peu précise. Il importait donc de voir les causes de son imperfection. Le mémoire actuel a pour but de délimiter son domaine de validité.

A priori, on doit avoir autant de Z pairs qu'impairs, à une unité près. Sur les 83 Z connus, 43 sont pairs et 40 impairs. L'avantage des Z pairs est faible. D'après ma règle, aux P impairs correspondent des Z impairs; aux P pairs des Z pairs. Aussi, dans une verticale de ma classification des éléments libres correspondants, les P et les Z sont simultanément ou tous pairs, ou tous impairs. On s'attendrait à trouver autant de P impairs que pairs. Ceci n'est pas vérifié. J'ai 116 P impairs contre 157 P. pairs. *L'avantage est fort net en faveur des poids atomiques pairs.* Les poids P, qui vont de 1 à 238 inclus, peuvent être écrits :

$$P = 4y \text{ ou } (4y + 1) \text{ ou } (4y + 2) \text{ ou } (4y + 3)$$

avec le nombre entier positif (y) susceptible d'être nul.

La répartition générale se fait ainsi :

$$\begin{array}{lcl} 157 \text{ P} \left\{ \begin{array}{ll} P = 4y & \rightarrow 78 \\ P = 4y + 2 & \rightarrow 79 \end{array} \right. & & 116 \text{ P} \left\{ \begin{array}{ll} P = 4y + 1 & \rightarrow 60 \\ P = 4y + 3 & \rightarrow 56 \end{array} \right. \\ \text{pairs} & & \text{impairs} \end{array}$$

J'ai sensiblement égalité entre ($4y$) et ($4y + 2$) et entre ($4y + 1$) et ($4y + 3$). L'avantage des P pairs apparaît plus nettement encore, si j'envisage non plus les nombres mais les abondances dans l'élément et surtout dans la nature. Ce sont en effet les principaux constituants de l'air, de la cellule vivante, de l'écorce terrestre, du nifé central, des météorites. Dans ces cas, j'observe que $P = 4y$ l'emporte de beaucoup sur $P = 4y + 2$ et *a fortiori* sur les P impairs. La loi d'Otto (1938) ou loi du 4, qui permet de regarder de tels isotopes stables comme des condensations de noyaux d'hélium, tient en fait à l'abondance isotopique. Les éléments à Z pairs ont le plus d'isotopes. Ceux à Z impairs en ont un seul ou deux et exceptionnellement trois. *J'ai 213 isotopes à Z pairs et 60 isotopes à Z impairs.* Les exceptions à ma règle proviennent plutôt des Z pairs. *Sur 66 exceptions, seulement 6 proviennent de Z impairs et 60 des Z pairs, ce qui conduit à une vérification de ma règle à 10 0/0 près avec les isotopes des Z impairs, et à 28,1 0/0 près avec les isotopes des Z pairs.*

Parmi les divers isotopes P du même élément Z, je considère plus particulièrement :

- 1° l'isotope de poids atomique P_1 minimum;
- 2° l'isotope de poids atomique P_2 et d'abondance maxima;
- 3° l'isotope de poids atomique P_3 maximum.

J'ai déjà montré qu'on avait souvent les cas particuliers $P_1 = P_2 = P_3$ ou $P_1 = P_2$ ou $P_2 = P_3$. Les P_3 vérifient ma règle à 4,7 0/0 près; les P_2 à 4,8 0/0 et les P_1 à 19 0/0 environ. L'ensemble (P_1, P_2, P_3), où dans les cas particuliers $P_1 = P_2 = P_3$; $P_1 = P_2$; $P_2 = P_3$, je compte P_1, P_3 ou P_1 ou P_3 comme étant P_2 , est riche de 162 isotopes, soit du 59,7 0/0, et satisfait ma règle 153 fois et l'infirmes 9 fois (précision du groupe : 5,5 0/0). Certes les isotopes P_2 d'abondance maxima, correspondant donc à une grande stabilité atomique dans les conditions mécaniques et d'évolution de la matière, actuelles, la suivent correctement; mais des isotopes P_3 et P_1 très peu abon-

dants, d'autres isotopes P et des isotopes radioactifs à « vie moyenne » très courte, tous envisageables comme bien moins stables que les P_2 , lui obéissent parfois aussi bien, sinon mieux. C'est bien le cas des P_3 qui représentent le maximum d'accumulation possible de neutrons dans un système mécanique à Z électrons. Pour les P_1 , la précision est moins grande ; mais cependant une partie de ces remarques subsiste et permet les mêmes conclusions. Indépendamment de toute théorie, je peux dire que les équilibres atomiques stables doivent satisfaire, le plus souvent, ma formule isotopique qui cependant ne les caractérise pas. Les exceptions proviennent *surtout des P pairs d'abondance faible, autre que P_1 et P_3 .*

La répartition des 83 P_2 est la suivante :

$$\begin{array}{l} 41 P_2 \left\{ \begin{array}{l} P_2 = 4\gamma \rightarrow 25 \\ P_2 = 4\gamma + 2 \rightarrow 16 \end{array} \right. \quad \text{pairs} \quad \begin{array}{l} 42 P_2 \left\{ \begin{array}{l} P_2 = 4\gamma + 1 \rightarrow 19 \\ P_2 = 4\gamma + 3 \rightarrow 23 \end{array} \right. \\ \text{impairs} \end{array}$$

En raison de l'égalité suffisamment approchée des Z pairs et impairs, et à cause de ma règle, j'ai autant de P_2 impairs que pairs. Les $P_2 = 4\gamma$ ont une légère prédominance numérique ; mais si je tiens compte des abondances soit dans l'élément, soit dans la nature, ils l'emportent alors largement sur tous les autres groupes, surtout dans le dernier cas. *Les 60 exceptions pour les Z pairs (sur 66), n'infirmant pas ces résultats sur P_2 , car il s'agit d'isotopes P , autres que P_2 , et d'abondance inférieure à 28 0/0.*

Il m'a paru nécessaire, après ces premiers résultats et pour mieux approfondir ma règle, de classer les divers isotopes P en fonction de leur abondance dans l'élément. *Pour les P_2 , cette abondance égale ou dépasse 28 0/0, assez souvent 50 0/0.*

J'ai dressé les deux tableaux d'abondance qui suivent :

TABLEAU I.

Cases.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Abondance.	{ 0 à 10 0/0 10 à 20 0/0 20 à 30 0/0 30 à 40 0/0 40 à 50 0/0 50 à 60 0/0 60 à 70 0/0 70 à 80 0/0 80 à 90 0/0 90 à 100 0/0 }										
+	71	22	11	21	16	6	8	5	0	5	36
—	32	21	8	2	1	0	0	0	0	0	2
Total des isotopes...	103	43	19	23	17	6	8	5	0	5	38

TABLEAU II.

Cases.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Abondance.....	{ 0 à 1 0/0 1 à 2 0/0 2 à 3 0/0 3 à 4 0/0 4 à 5 0/0 5 à 6 0/0 6 à 7 0/0 7 à 8 0/0 8 à 9 0/0 9 à 10 0/0 }									
+	28	8	4	4	3	4	7	1	3	7
—	13	3	1	0	1	3	2	1	1	1
Total des isotopes.	41	11	5	4	6	7	9	5	4	11

Le signe (+) se rapporte aux isotopes P qui suivent ma règle; le signe (—) à ceux qui l'infirmement. Dans le tableau 1, la case 1, d'abondance minima (0 à 10 0/0) concentre le plus d'isotopes (103 sur 273), suivie d'assez loin par la case 2, d'abondance plus grande. A elles deux, elles réunissent 53 exceptions sur les 66, soit le 80 0/0 environ. L'ensemble des cases 3 et 4 vient ensuite avec au total, 42 isotopes et 10 exceptions. La case 11, d'abondance maxima (90 à 100 0/0) n'arrive qu'après, avec 36 isotopes et 2 exceptions seulement mais très importantes, le glucinium et l'azote. La case secondaire 4 n'a que deux exceptions: le xénon et le dysprosium, et la case 5, qu'une exception: le platine. Les cases 6, 7, 8, 9 et 10, très peu riches en isotopes et dont les nombres sont presque égaux, n'admettent pas d'exception. Dans le tableau II, j'étudie en détail, la case 1 du tableau 1 (abondance de 0 à 1 0/0) où s'accumule une poussière d'isotopes. Sa case 1 (0 à 1 0/0) est nettement la plus riche et certainement s'enrichira encore. Les autres cases ont, *grosso modo*, le même nombre d'isotopes.

Je constate que 108 isotopes (soit le 39,5 0/0) ont une abondance égale ou supérieure à 25 0/0. A 3 exceptions près (molybdène, cadmium, gadolinium), les P_2 sont parmi eux. D'autre part, 5 isotopes seulement ne suivent pas ma relation (Gl, N, Pt, Xe, Dy). Donc à 4,6 0/0 près, cette dernière est satisfaite par les 108 isotopes précédents. Je peux aller plus loin et arriver ainsi au nouveau résultat plus intéressant:

A 5 0/0 près, les 115 isotopes (soit le 42,1 0/0), dont l'abondance égale ou dépasse 23 0/0, satisfont ma règle isotopique. Les 6 exceptions, sur les 66 du cas général, sont: Gl, N, Pt, Xe, Dy et Er. Les 83 P_2 sont compris dans ces 115 isotopes, parce que leur abondance égale ou dépasse 23 0/0. Il est manifeste que les isotopes d'abondance suffisante et par conséquent assez stables ou très stables, obéissent à ma relation, avec une précision satisfaisante. Les 60 exceptions restant encore sur le total général de 66, se trouvent dans le groupe des 158 isotopes d'abondance inférieure à 23 0/0. Alors que dans le premier groupe, j'ai 5,2 0/0 d'exceptions; dans ce dernier, j'arrive à 39,2 0/0.

L'ensemble (P_1 , P_3) qui vaut 79, avec 37 P_1 et 42 P_3 dont 7 P_1 et 2 P_3 exceptionnels, donne, pour des abondances au-dessous de 23 0/0, la somme de 67, avec 33 P_1 et 34 P_3 dont 7 P_1 et 2 P_3 exceptionnels. Autrement dit, dans le dernier groupe, subsiste la majeure partie de l'ensemble (P_1 , P_3), avec toutes ses exceptions.

Pour résumer, le premier groupe (abondance ≥ 23 0/0) comprend 83 P_2 ; 4 P_1 ; 8 P_3 et 20 P quelconques, soit 115 isotopes (42,1 0/0) donnant 6 exceptions dues à 4 P_2 et 2 P quelconques, mais non à des P_3 . Le second groupe (abondance < 23 0/0) comprend 33 P_1 ; 34 P_3 et 91 P quelconques, soit 158 isotopes (57,9 0/0) n'admettant aucun P_2 et donnant 60 exceptions dues à 51 P quelconques, 7 P_1 et 2 P_3 . Ainsi 91 0/0 environ de toutes les exceptions sont fournis par les isotopes d'abondance plus faible que 23 0/0, tous d'ordre atomique pair, car je rappelle que les exceptions éliminées, parce que l'abondance dépassait 23 0/0, proviennent exclusivement de Z impairs.

CONCLUSIONS.

1° Conformément à la probabilité, il y a pratiquement autant de numéros atomiques Z pairs qu'impairs pour les 83 éléments naturels connus sur les 92 possibles actuellement. Peut-être faudra-t-il bientôt y ajouter le séquanum $Z=93$.

2° Pour les 273 isotopes naturels connus de ces 83 éléments, *non radioactifs* dont les poids atomiques P sont des nombres entiers échelonnés de 1 à 238 et dont la répartition est de 60 isotopes d'ordre atomique impair contre 213 isotopes d'ordre atomique pair, la règle :

$$P = Z + 2.x$$

(où x est un nombre entier positif, plutôt impair), est vérifiée 207 fois, soit à 24,2 0/0 près. Les Z impairs, tous à très peu d'isotopes, lui obéissent beaucoup mieux que les Z pairs, en général beaucoup plus riches en isotopes. Sur les 66 exceptions, 60 sont dues à des Z pairs, ce qui fait une précision de 28,1 0/0 dans le cas des 213 P des 43 Z pairs et de 10 0/0 pour les 60 P des 40 Z impairs.

3° Il y a 157 P pairs et 116 P impairs. Cette nette prédominance des P pairs est largement accrue si l'on considère les abondances dans les éléments qu'ils constituent et surtout dans la nature (cellule vivante, air, écorce terrestre, nifé central, météorites). Dans ces cas, on peut même préciser que ce sont les P multiples de quatre qui l'emportent largement, comme si l'atome était une condensation de noyaux d'hélium.

4° Les isotopes dont l'abondance égale ou dépasse 23 0/0 (115 sur les 273, soit le 42,1 0/0) suivent ma règle isotopique à 5,2 0/0 près (109 sur les 115). Les 6 exceptions sont les seules 6 exceptions des isotopes à Z impairs.

5° Comme cas particulier de la remarque précédente, les P_2 d'abondance maxima, obéissent à ma règle (79 sur 83, soit du 4,8 0/0) parce que leur abondance n'est jamais inférieure à 23 0/0.

6° Ma règle est correcte pour les P_3 à 4,7 0/0 près et pour les P_1 , à 19 0/0 près environ, malgré qu'ils soient le plus souvent d'une abondance plus faible que 23 0/0.

7° Certes, ma règle isotopique s'applique à des isotopes peu abondants, rares ou fragiles, radioactifs à « vie brève », mais il est manifeste qu'elle est surtout correcte pour ceux d'abondance suffisante ou de « vie moyenne » assez importante ou longue. Donc, *si elle ne caractérise pas les équilibres atomiques stables* (et que ceux-ci), par contre, *elle est surtout vérifiée* dans les cas où la stabilité des noyaux atomiques est grande et par conséquent, par les principaux constituants du monde (l'azote à part). Elle apparaît alors, dans les cas les plus fréquents, comme une condition nécessaire pour traduire un édifice atomique suffisamment stable.

8° Si deux P_2 admettent une différence pondérable de 4, la différence des numéros atomiques égale deux. L'inverse n'est pas forcément vrai. Ces cas rappellent la désintégration radioactive avec émission de noyaux d'hélium.

(Institut Chimique de Montpellier).

**N° 74. — Sur l'obtention de sels de cuivre ;
par Raymond LAUTIÉ et Susanae LAUTIÉ.**

(26.10.1939.)

Les auteurs obtiennent d'une part, le chlorure cuivrique par oxydation du cuivre par l'air en milieu chlorhydrique, avec catalyse initiale au chlorure cuivrique à chaud ; par électrolyse avec déplacement lent de l'électrolyte chlorhydrique vers l'anode en cuivre ; par l'oxychlorure de chaux ; d'autre part, l'acétate cuivrique par action d'acétates sur le chlorure cuivrique ; par oxydation en présence du cuivre, de l'aldéhyde ou de l'alcool ; enfin à partir de l'éthylène et du cuivre.

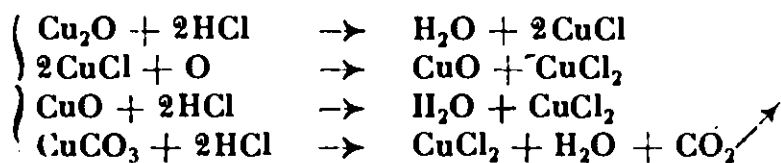
Dans un mémoire antérieur, un de nous (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1243) a indiqué surtout diverses méthodes d'obtention du sulfate et de l'acétate cuivrique. Nous complétons ici ou précisons certains de ces premiers résultats. En particulier, le chlorure cuivrique présente, selon nous, une grande utilité en agriculture et surtout en viticulture. Aussi indiquons-nous quelques procédés pratiques de fabrication de ce sel.

La méthode électrique déjà proposée par l'un de nous pour le sulfate de cuivre, par déplacement lent et continu du liquide électrique de la cathode vers l'anode en cuivre, s'applique encore, moyennant de légères modifications de détails qui ne change en rien le principe. La solution électrolytique mobile est ici de l'acide chlorhydrique plus ou moins étendu suivant la constitution du bac et le rendement électrochimique accepté, débouchant dans le domaine catodique. La cathode est par exemple, en charbon et placée de façon que le dégagement gazeux d'hydrogène traverse le moins possible de liquide et n'envahisse pas le domaine anodique. Pour cette dernière partie du montage, l'ancien appareil convient. L'anode est le cuivre à chlorurer, posé de préférence au fond du bac. Le chlorure cuivreux engendré par l'électrolyse ne se dépose pas parce qu'il est d'une part solubilisé par l'acide chlorhydrique, d'autre part transformé rapidement en chlorure cuivrique soluble, par injection d'air chaud ou d'oxygène, dans le domaine anodique. Comme ces dégagements d'air ou d'oxygène et d'hydrogène tendent à troubler le déplacement liquide et à acheminer des ions cuivriques vers la cathode où ils précipiteraient, les deux domaines anodique et cathodique sont rendus distincts. Ainsi le cuivre ne se trouve pas sous la cathode, mais à l'écart, grâce à une séparation isolante qui divise le fond du bac électrolytique en deux parties et dont la hauteur nettement inférieure à celle du liquide, dépasse cependant celle du cuivre fondu ou entassé brutalement. Au voisinage de la surface liquide, plonge plus bas que l'extrémité supérieure de la séparation précédente, dont elle est assez voisine du côté cathodique, une chicane isolante. Entre les deux séparations isolantes, existe donc un certain espace libre pour le passage du liquide sans résistance trop grande, mais que l'air ou l'oxygène

injecté au voisinage du cuivre, ne peut franchir puisqu'il remonte en surface sans rien rencontrer. Il en est d'ailleurs de même et pour des raisons analogues, avec l'hydrogène, dans l'espace cathodique. Par l'artifice des deux chicanes précédentes, tout mouvement nuisible du liquide est pratiquement évité et le rendement électrochimique est bon parce qu'il n'y a aucun dégagement gazeux anodique et aucune réduction du chlorure cuivrique par l'hydrogène cathodique.

Il est évident que nous pouvons utiliser aussi le montage à oxydation directe par l'air ou l'oxygène sans recourir à l'électricité, suivant la technique déjà signalée, à condition d'opérer dès le début en présence de chlorure cuivrique dont nous avons défini le rôle catalytique. La solution chlorhydrique suffisamment acide, contient initialement au moins 50 g. de chlorure cuivrique par litre. Le brassage par l'air ou l'oxygène injecté, la pression et l'élévation de température, accélèrent vivement la réaction. Nous pouvons nous servir d'autres catalyseurs tels que le chlorure ferreux ou ferrique ; mais alors il faut les éliminer par cristallisation, ce qui peut être compliqué industriellement.

L'électrolyse avec anode de cuivre, d'halogénures alcalins ou alcalino-terreux, surtout le chlorure de sodium ou de calcium, permet d'atteindre directement l'oxyde cuivreux hydraté, mélangé parfois à quelque peu d'oxychlorures cuivreux hydratés, l'électrolyte étant le plus souvent, régénéré en totalité. Un de nous a indiqué qu'on avait alors un produit floconneux, difficile à laver et par suite à bien sécher. Il est nettement moins colloïdal, plus dense et par ce fait plus lavable, par vieillissement ou mieux par injection de gaz carbonique ou même d'air ou du mélange des deux gaz. Quelle que soit la méthode employée, les hydrates ou les carbonates de cuivre, après un lavage abondant, sont traités par l'acide chlorhydrique concentré tout en injectant l'air ou l'oxygène chaud si on ne l'a pas fait précédemment. Les quatre réactions schématiques ci-dessous peuvent avoir lieu suivant les cas :



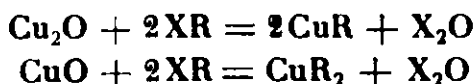
En définitive, nous tendons toujours vers une solution concentrée de chlorure cuivrique dont par évaporation ou refroidissement, nous éliminons le sel cherché.

L'oxychlorure de chaux est un oxydant du chlorure cuivreux et de l'oxyde cuivreux, surtout à chaud (et même du cuivre et du sulfure de cuivre) ; mais nous obtenons ainsi un mélange assez complexe d'oxychlorures cuivriques, de chlorures cuivrique et de calcium, d'où il est assez coûteux d'isoler le chlorure cuivrique pur. Il est vrai que de tels mélanges sont utilisables, moyennant quelques précautions, en agriculture (particulièrement celui dérivé de l'oxydation du sulfure).

Une fois en possession du chlorure cuivrique, il nous est pos-

sible de produire d'autres sels de cuivre, par exemple l'acétate, par attaque avec les acétates alcalins, alcalino-terreux ou mieux de plomb. La production de sels organiques de cuivre peut encore avoir lieu différemment. D'abord, un acide organique, en présence ou non d'oxygène ou d'air, se combine en général, dès la température ordinaire, avec les oxydes ou les hydrates cuivreux et cuivriques, ou les carbonates de cuivre. Nous pouvons remplacer aussi l'acide par l'aldéhyde et même l'alcool, dans certaines conditions. C'est par exemple le cas de l'aldéhyde formique avec l'oxyde cuivreux ou cuivrique, en présence d'air chaud et au besoin de chlorure cuivrique comme catalyseur. Le cuivre, au contact de ce même catalyseur, donne par oxydation par l'air chaud, avec l'aldéhyde, le sel organique cuivrique correspondant. Avec l'alcool, le résultat est analogue; mais l'élévation de température apparaît plus nécessaire. En conséquence, l'acétate de cuivre par exemple, peut être obtenu à température convenable, directement par injection d'air ou d'oxygène, dans une solution, catalysée au chlorure cuivrique, d'alcools dénaturés ou de mauvais goût, de vinaigres ou de vins de mauvaise qualité, contenue dans l'appareil déjà décrit pour le sulfate de cuivre et en contact avec des déchets de cuivre. Il convient alors de filtrer le liquide riche en acétate avant la cristallition.

Une méthode assez intéressante due à Recoura, pourrait être utilisée mais elle s'avère trop coûteuse dans beaucoup de cas :



où R est le radical acide convenable et X celui de l'alcool XOH. Cette réaction qui serait plus intéressante pour la production de dérivés cuivreux et d'éthers oxydes, marche bien dès que la température est suffisante, *aussi convient-il que l'ester XR ait un point d'ébullition assez élevé et supérieur à celui de l'éther oxyde qui est éliminé par distillation*. Dans ces conditions, les esters sulfuriques conviennent bien. Par exemple le sulfate neutre d'éthyle qui peut provenir de l'éthylène et de l'acide sulfurique, fournit alors deux produits intéressants : le sulfate de cuivre et l'éther ordinaire, utilisable en particulier comme carburant d'addition pour relever l'indice d'octane. Avec certains esters, comme l'acétate d'éthyle, les résultats sont les mêmes. Certains catalyseurs accélèrent la réaction de même que l'augmentation de pression qui permet une élévation de température.

Dans ce cas particulier d'obtention simultanée d'oxyde d'éthyle et d'acétate cuivrique à partir de l'oxyde cuivrique, nous obtenons l'acétate d'éthyle par réaction catalysée de l'éthylène sur l'acide acétique. Nous utilisons d'ailleurs fréquemment cette dernière méthode pour produire ce liquide assez peu soluble dans l'eau et d'autres esters organiques d'éthyle possédant cette même propriété, parce qu'ils constituent d'excellents carburants d'addition des essences, ayant un haut degré d'octane et n'étant pas séparés par la présence voulue ou accidentelle d'eau. La réaction est d'ailleurs

très générale. L'éthylène dérive par cracking à 850-950°, de carbures surtout aliphatiques, en présence de vapeur d'eau, au besoin sur des catalyseurs aluminiques, sous une pression pouvant atteindre quinze atmosphères. Les acides proviennent de produits naturels, de l'oxydation ménagée d'alcools ou d'aldéhydes, ou de la fixation par catalyse de l'eau sur des carbures éthyléniques suivie d'une oxydation. Ces diverses réactions organiques font l'objet d'un autre mémoire.

Conclusions. — La méthode chimique d'oxydation par l'air, du cuivre dans une solution chlorhydrique avec amorçage catalytique et la méthode électrochimique par déplacement de l'électrolyte de la cathode vers l'anode de cuivre, conduisent à du chlorure cuivrique pur. Ce produit agissant sur divers acétates, surtout l'acétate de plomb fournit aussitôt l'acétate cuivrique. En présence d'air, au contact d'aldéhydes ou d'alcools à chaud, par suite de plusieurs oxydations, le cuivre, catalysé par le chlorure cuivrique, donne facilement le sel organique cuivrique correspondant.

Enfin, à partir de paraffines qu'on cracke, il est possible d'atteindre en présence de vapeur d'eau, l'éthylène, suivant le type réactionnel étudié d'abord par C. Matignon, qui, réagissant sur l'acide acétique, engendre l'acétate d'éthyle susceptible d'entrer en réaction avec l'oxyde de cuivre pour donner l'acétate cuivrique et l'oxyde d'éthyle.

(Institut Chimique de Montpellier.)

N° 75. — Réactions entre solides. III.

par F. TARADOIRE.

(19.11.1939.)

Les transformations intervenant entre solides à basse température, nécessitent la présence de traces d'eau adsorbée et se produisent même dans la zone de stabilité des corps soumis à l'action de l'air humide.

Dans les premières heures qui suivent la mise en contact, toutes les réactions s'accompagnent de variations de poids, parfois très importantes, par suite d'absorptions ou de pertes d'eau, suivant l'état d'hydratation des sels.

Les ions contenus dans la couche adsorbée à la surface des sels solubles, ne pouvant diffuser comme s'ils se trouvaient en solution aqueuse, leur déplacement nécessite l'intervention de forces capables de vaincre l'attraction exercée par le cristal.

Toutes les réactions entre solides à l'air humide se produisant par brassage, broyage ou compression, sont attribuables aux mêmes causes :

1° Division des matières entraînant un accroissement des couches adsorbées.

2° Augmentation et renouvellement des points de contact.

Nous avons montré, que de nombreuses réactions entre matières solides à la température ordinaire, étaient dues à l'influence de l'humidité, sauf en présence de corps possédant une tension de vapeur (*). En l'absence d'eau les mélanges demeurant stables même par contact prolongé, mais se transformant dès qu'ils se trouvent exposés à l'air humide.

L'action du chlorure mercurique sur le cuivre et ses alliages, précédemment examinée, nous a conduit à entreprendre des essais analogues sur les sels et métaux suivants :

Nitrate d'argent et cuivre, maillechort ou zinc pur ;

Nitrate de plomb et zinc pur ;

Nitrate d'ammonium et zinc pur ou zinc industriel.

En opérant dans les conditions décrites antérieurement (1) ces divers systèmes nous ont fourni le même résultat : stabilité en atmosphère sèche (P_2O_5) et attaque rapide par exposition ultérieure à l'air humide.

L'étude de quelques mélanges de sels solides a été reprise et poursuivie, en vue de préciser le rôle de la vapeur d'eau et de mettre en évidence et d'une manière directe, la présence d'ions libres à la surface des corps solubles, ayant adsorbé cette vapeur.

Il y a lieu de remarquer, que toutes les transformations étudiées : doubles décompositions, attaques, réductions, etc., sont réalisables en solution aqueuse et dues aux ions libres. Ce fait, évident pour la plupart des cas examinés, est général, comme nous avons pu le vérifier, soit pour la formation d' SAg_2 par action de la solution de nitrate d'argent sur le SZn , soit pour la réduction de la solution de bromate de potassium par le sélénium. Cependant, à l'état solide cette réduction diffère de toutes les autres réactions, dans lesquelles la vapeur d'eau n'intervient pas chimiquement, car pour le mélange : $BrO_3K + Se$, l'eau se trouvant décomposée, le métalloïde s'oxyde, tandis que l'hydrogène réduit le bromate.

Action de la vapeur d'eau.

Les mélanges examinés renfermant au moins un sel soluble, il était nécessaire de tenir compte des transformations pouvant intervenir en présence de cette vapeur. Les sels devenant hygroscopiques sous l'action de l'humidité, il existe pour chacun d'eux une zone de stabilité bien déterminée et dépendant de la température. Une définition précise de cette propriété, représentée par « l'état hygrométrique critique maximum » a été proposée par Damiens (2), cette grandeur ($Hc. max.$) constituant une caractéristique du sel considéré. Lorsque le $Hc. max.$ se trouve atteint ou dépassé, il se

(*) Dans une note antérieure, relative à l'action du soufre sur l'argent (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1249) parmi les auteurs ayant observé une sulfuration en l'absence d'eau, nous avons omis de citer M. R. Dubri-say ; il résulte en effet de ses travaux (X^e Congrès International de Chimie, Rome 1938) qu'en milieu anhydre, les vapeurs de soufre agissent plus rapidement sur le métal qu'en présence de vapeur d'eau.

forme une conche de solution aqueuse saturée, visible et capable de se séparer du cristal par ruissellement à la surface.

Une explication du phénomène, basée sur l'adsorption et sur l'action du champ superficiel du cristal, a été donnée par Uhara et Nakamura (3). De plus, ces auteurs ayant déterminé la quantité d'eau adsorbée à la surface des cristaux de BrK, ont constaté que l'épaisseur de la couche formée augmentait très rapidement au voisinage de son Hc. max.

Si deux sels capables de donner par exemple une double décomposition par mélange de leurs solutions, se trouvent placés, à l'état solide, dans une atmosphère de degré hygrométrique suffisant pour qu'ils deviennent hygroscopiques, toute transformation se produisant lors de leur mise en contact devra être attribuée aux solutions saturées formées et imprégnant les cristaux. Dans le cas, où seul l'un des sels peut devenir hygroscopique, la réaction se produira encore, entre la solution saturée imbibant celui-ci et l'autre sel solide, demeuré stable; dans les deux cas, on sera en présence de réactions d'ions en milieu aqueux.

De telles conditions pouvant parfois se trouver réalisées, ce qui précède permet une explication simple de certaines réactions observées entre sels solides, mais il nous a paru plus intéressant d'examiner le cas où les mélanges réagissants sont exposés dans des atmosphères de degré hygrométrique (h 0/0) inférieur au Hc. max. du sel le plus hygroscopique.

Cette étude nécessitait la connaissance, tout au moins approximative de l'état hygrométrique critique maximum des sels employés; Diesnis (4) a déterminé cette valeur à 20° et 25°, pour de nombreux corps parmi lesquels figurent quelques sels utilisés: IK, BrK, ClK, $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$, etc. Pour les autres, aucun renseignement n'ayant pu être recueilli à ce sujet, nous les avons maintenus à 20°, dans des atmosphères de degrés hygrométriques connus et croissants, puis pesés à intervalles réguliers de manière à pouvoir fixer les valeurs de h 0/0, entre lesquelles ils commencent à absorber de l'eau en quantité mesurable. Le cas du SeO_2 est un peu particulier, car ce composé augmentant de poids dès qu'il se trouve placé dans l'air contenant de la vapeur d'eau, même sous une faible tension, comme le ferait l'anhydride sulfurique, ne paraît pas avoir de Hc. max. déterminé.

	Hc. max. à 20° compris entre :
$(\text{NO}_3)_2\text{Pb} - \text{Cl}_2\text{Hg} \dots\dots\dots$	98,6 et 100
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{OH}_2 - \text{BrO}_3\text{K} \dots\dots\dots$	—
$(\text{NO}_3)_2\text{Ba} \dots\dots\dots$	92,7 et 96,9
$\text{NO}_3\text{Ag} \dots\dots\dots$	83,5 et 92,7
$\text{CrO}_3\text{K} \dots\dots\dots$	64,1 et 74,1
CNSK $\dots\dots\dots$	45,8 et 50,7

Un procédé analogue nous a permis de situer la limite de l'efflorescence du $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{OH}_2$ entre 42,8 et 45,8.

Connaissant ces limites, il nous a été possible de choisir pour chaque système étudié, une ou plusieurs atmosphères de degré hygrométrique connu, dans lesquelles les mélanges ont été exposés

à 20°; la température se trouvant maintenue fixe à l'aide d'un thermostat. La constance de h 0/0 a pu être assurée grâce à l'emploi de solutions aqueuses saturées convenablement choisies et dont les avantages ont été signalés par Diesnis (4). Les essais ont porté sur des mélanges préparés dans les conditions décrites antérieurement (1) puis maintenus en contact prolongé en milieu anhydre. Dès l'ouverture des tubes scellés, les mélanges secs ont été rapidement introduits dans des récipients clos, contenant les solutions saturées étalées sur une grande surface, de manière à atteindre en peu de temps l'état d'équilibre avec l'air situé au-dessus. Lorsqu'une réaction s'est produite, elle a été décelée par le changement de couleur de la masse traitée et les résultats obtenus ont été groupés dans le tableau I.

Bien que les mélanges : $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{IK}$, $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Cu}$ et $\text{SeO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ aient présenté un début de réaction en milieu sec (1) leurs transformations ont été nettement activées par l'air humide et en particulier celui renfermant de l'anhydride sélénieux est passé en peu de temps du rose clair au rouge vif, par suite de la quantité importante de sélénium libéré. En résumé, dans tous les cas, il y a eu combinaison pour une valeur de h 0/0 souvent très inférieure au Hc. max. du sel le plus hygroscopique. Le même fait ayant été signalé par Uhara et Nakamura (3) pour les systèmes : acide tartrique + carbonate de calcium et hydrate de calcium + sulfate d'ammonium, les résultats obtenus confirment ceux de ces auteurs et par suite les réactions entre solides peuvent se produire dans la zone de stabilité des sels.

TABLEAU I.

Mélanges étudiés	Hc. max. à 20° du corps le plus hygroscopique	Valeurs de h 0/0 à 20° pour lesquelles une réaction a été observée
$\text{Cl}_2\text{Hg}_2 + \text{IK}$	IK - 67,9	60,6 - 55
— + CNSK	CNSK - 45,8 à 50,7	42,8
— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$ - 84,11	83,5 - 75,8 - 60,6 - 42,8
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{IK}$	IK - 67,9	60,6
— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$ - 84,11	83,5 - 75,8 - 60,6 - 42,8
— + Cuivre	Cl_2Hg - 98,6 à 100	60,6
— + Laiton	—	—
— + Maillechort	—	—
$\text{NO}_3\text{Ag} + \text{CrO}_4\text{K}_2$	CrO_4K_2 - 64,1 à 74,1	60,6 - 42,8
— + SZn	NO_3Ag - 83,5 à 92,7	83,5 - 75,8 - 60,6 - 42,8
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{OH}_2 + \text{ClK}$	ClK - 83,5	75,3
— + BrK	BrK - 73,3	60,6 - 42,8
— + IK	IK - 67,9	—
— + CNSK	CNSK - 45,8 à 50,7	43,4
— + $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$ - 96,9	92,7 - 89,8 - 75,8 - 60,6
— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$ - 84,11	75,8 - 60,6
$(\text{NO}_3)_2\text{Pb} + \text{IK}$	IK - 67,9	60,6
$\text{BrO}_3\text{K} + \text{Se}$	BrO_3K - 98,6 à 100	78,1 - 60,6 - 45,8 - 18,5
$\text{SeO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	SeO_2 - ?	42,8

Pour un mélange donné, la vitesse au début de la réaction augmente avec la valeur de h 0/0, c'est-à-dire avec l'épaisseur des couches adsorbées. En effet, en exposant à 20° des fractions d'un même mélange sec, dans des atmosphères renfermant des quantités croissantes de vapeur d'eau, nous avons constaté que les durées d'exposition nécessaires pour pouvoir observer un début

de réaction colorée, variaient en sens inverse de h . Enfin, pour des valeurs suffisamment basses et inférieures à 20 0/0 environ aucune transformation n'a pu être observée dans quelques mélanges, même en prolongeant la durée du contact avec l'air humide.

Rôle de l'eau dans les réactions entre solides.

Celles-ci étant provoquées par la vapeur d'eau, nous avons cherché à préciser son rôle et dans ce but déterminé les variations de poids en fonction du temps, de mélanges renfermant soit des sels solubles, anhydres ou hydratés, soit des corps insolubles, maintenus à 20° dans des atmosphères de degré hygrométrique tel, que ni les corps mis en présence, ni ceux formés ne se trouvent placés hors de leur zone de stabilité. Les mélanges susceptibles d'émettre des produits volatils (brome, iode, anhydride sulfureux, etc.) n'ont pu être examinés dans ces conditions.

En plus de ceux donnant des réactions colorées et figurant au tableau I, les essais contenus dans le tableau II ont porté sur d'autres mélanges n'ayant fait l'objet d'aucun examen antérieur, mais donnant soit un changement de couleur (VII et XII) soit à la formation de produits incolores, mais visibles cependant par examen microscopique (IX et XIII). En présence de sels hydratés, les valeurs de h 0/0 ont été choisies de façon à ce qu'ils se trouvent placés dans leur zone de stabilité, c'est-à-dire entre leur H_c . max. et leur H_c . min. (2).

Les sels à étudier ont été maintenus d'abord séparément dans l'atmosphère humide choisie, puis pesés à intervalles réguliers pour s'assurer de cette stabilité. Lorsque les tares successives ne différaient que de quantités correspondantes aux erreurs de pesées, ils ont été mélangés et la masse ainsi obtenue, maintenue dans la même atmosphère humide a été pesée à intervalles réguliers de 23 heures. Dans ces conditions tous les systèmes étudiés ont varié de poids par suite d'absorptions ou de pertes d'eau.

Les pourcentages d'eau calculés pour divers mélanges de mêmes corps dépendant des conditions expérimentales : grosseur des grains, épaisseur de la couche traitée, homogénéité, etc., les valeurs figurant dans les deux dernières colonnes du tableau II ne

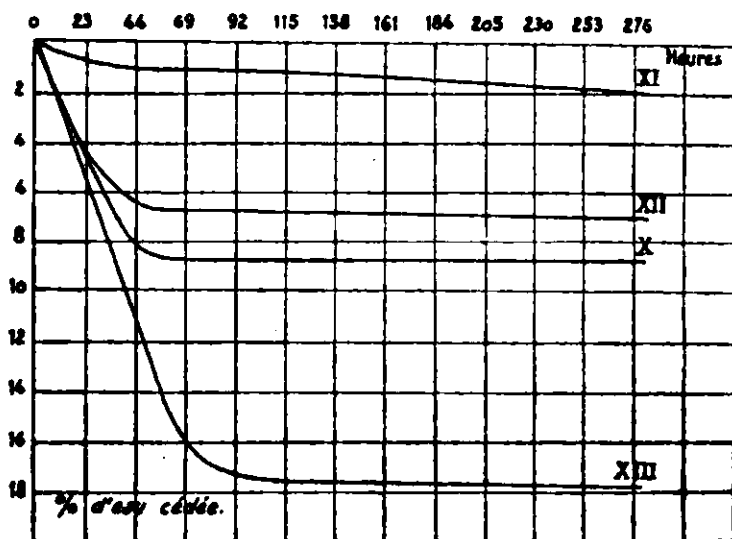
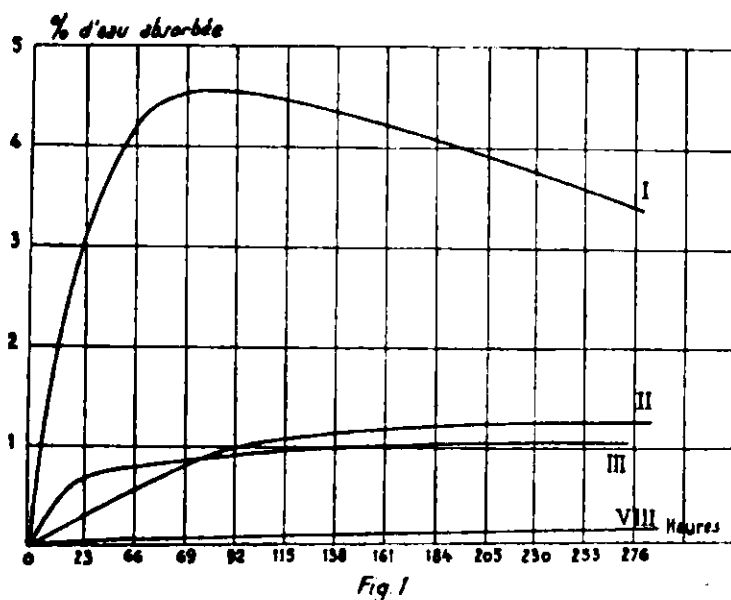
TABLEAU II.

Mélanges étudiés	H_c . max. à 20° du sel le plus hygroscopique	h 0/0	t	Quantité 0/0 d'eau	
				absorbée	cédée
I. $Cl_2Hg_2 + IK$	$IK - 67,9$	60,6	69	4,58	—
II. — + $CNSK$	$CNSK - 45,8$ à $50,7$	42,8	345	1,55	—
III. $Cl_2Hg_2 + IK$	$IK - 67,9$	60,6	161	0,96	—
IV. — + Cu	$Cl_2Hg_2 - 98,6$ à 100	—	23	0,09	—
V. $NO_3Ag + CrO_4K_2$	$CrO_4K_2 - 64,1$ à $74,1$	—	—	0,02	—
VI. —	—	64,1	—	0,04	—
VII. $NO_3Ag + I_2Pb$	$NO_3Ag - 83,5$ à $92,7$	83,5	—	0,02	—
VIII. $(NO_3)_2Pb + IK$	$IK - 67,9$	60,6	322	0,18	—
IX. $(NO_3)_2Ba + SO_4K_2$	$(NO_3)_2Ba - 92,7$ à $96,9$	89,8	276	0,20	—
X. $SO_4Cu.5OH_2 + ClK$	$ClK - 83,5$	60,6	161	—	11,92
XI. — + $Fe(CN)_6K_3.3OH_2$	$SO_4Cu.5OH_2 - 96,9$	92,7	345	—	2,29
XII. $SO_4Co.7OH_2 + CNSK$	$CNSK - 45,8$ à $50,7$	45,8	322	—	7,31
XIII. $SO_4Zn.7OH_2 + Fe(CN)_6K_3.3OH_2$	$SO_4Zn.7OH_2 - 86,7$	78,1	253	—	17,90

t : durées d'exposition en heures.

constituent que des indications de leur ordre de grandeur. L'allure générale des courbes représentatives du phénomène restant la même pour un mélange donné, lorsque h 0/0 est maintenu constant, celles des figures 1 et 2 ont été établies à l'aide de valeurs moyennes résultant de plusieurs essais.

Il y a eu absorption d'eau par tous les mélanges formés de corps anhydres solubles ou insolubles et perte d'eau en présence de sels hydratés. Les courbes montrent qu'en général les variations de poids sont rapides pendant les premières heures de contact avec l'air humide ; la quantité d'eau absorbée ou cédée, tendant ensuite à varier plus lentement ou à demeurer constante. Ce fait a été particulièrement net avec les mélanges IV, V, VI et VII, lesquels n'ont pu être représentés sur la figure 1, par suite du peu d'eau absorbée ; pour ceux-ci un maximum a été atteint en moins de 23 heures, puis leur poids n'a plus varié, même en prolongeant leur séjour dans l'humidificateur.



La quantité d'eau absorbée a été minime et sauf en présence des sels de mercure, n'a pas dépassé 0,2 0/0. Avec le mélange I renfermant du chlorure mercurieux, l'absorption a été importante et a présenté un maximum après 69 heures (*fig. 1*). En dehors de ces résultats, les essais ont permis de constater qu'une très faible quantité d'eau adsorbée suffisait pour produire une réaction rapide. On a indiqué, en effet, que les corps n'avaient été mélangés qu'après un séjour préalable dans l'air humide, destiné à pouvoir vérifier leur stabilité (23 à 116 heures). A ce moment les sels ayant adsorbé de l'humidité, comme l'ont montré Uhara et Nakamura, se trouvaient en équilibre avec la vapeur d'eau. Bien que dans ces conditions leur augmentation de poids n'ait pas été sensible, du fait qu'elle n'a jamais dépassé l'ordre de grandeur des erreurs de pesée (0,009 0/0), dans les essais I, II, III et VIII il y a eu réaction immédiate dès la mise en contact, c'est-à-dire dès l'origine choisie pour la détermination des variations de poids. Pour les autres la durée de séjour à l'air humide nécessaire pour pouvoir observer, après mélange, un début de réaction a été courte.

En somme pour les mélanges I, II, III et VIII il y a eu disproportion entre la quantité d'eau adsorbée avant contact, mais suffisante pour assurer la réaction dès ce moment et celle absorbée après brassage; il semble par suite, que cette dernière ait été fixée par les produits de la réaction. Les transformations entre solides se produisant aux points de contact, il y a accumulation dans cette zone des produits formés. Si l'on considère que ceux-ci, contenant à la fois des composés solubles et insolubles, déposés en présence de traces d'eau, peuvent posséder de ce fait une structure et des propriétés différentes de celles qu'ils auraient eu, s'ils avaient été déposés par mélange de solutions aqueuses, on peut admettre qu'ils leur soit possible de fixer des quantités d'eau importantes (eau de cristallisation fortement liée ou eau adsorbée). A l'appui de cette hypothèse, il faut signaler les faits suivants :

1° Par séchage à 20° dans le vide sec, des essais du mélange II ayant réagi après un séjour prolongé dans l'air humide, seule une faible partie (1,7 à 1,9 0/0) de la quantité totale de l'eau absorbée a pu être enlevée, tandis que dans les mêmes conditions celle qui est retenue par les sels ayant séjourné dans l'air humide s'élimine très rapidement.

2° L'addition d'une matière inerte et insoluble à un sel soluble et soumis à l'action de l'air humide pour lequel h 0/0 < h c. max., n'entraîne pour celui-ci aucune absorption d'eau supplémentaire, nulle transformation ne pouvant se produire; or c'est précisément le contraire que l'on a observé dans les mélanges : I, II, IV et VII. Il est donc nécessaire dans ce cas que l'absorption constatée soit liée à la formation de produits provenant d'une réaction.

L'accumulation des produits formés aux points de contact entraîne un éloignement progressif des particules réagissantes et une diminution de la vitesse de réaction. Ceci est commun à toutes les transformations entre solides et s'observe également sur celles résultant d'une diffusion à haute température. Si l'on admet que l'eau absorbée se trouve fixée par les produits de la réaction, les

courbes de la figure 1 doivent représenter sensiblement la marche du phénomène; l'absorption de l'eau cessant lorsque la transformation chimique est terminée. L'impossibilité dans laquelle on se trouve de pouvoir séparer les produits ayant pris naissance de ceux présents initialement dans les mélanges, ne permet pas l'étude de la vitesse de ces réactions en fonction de la quantité d'eau absorbée.

Les traces d'humidité fixées à la surface des sels s'étant montrées suffisantes pour produire la réaction, il est probable que celle qui se trouve captée, par les mélanges en cours d'évolution, doit faciliter la transformation, la quantité absorbée dépassant de beaucoup celle qui est nécessaire.

Réactions en présence de sels hydratés.

Comme le montre le tableau II, dans le cas des sels hydratés il y a toujours eu perte de poids, parfois très importante (mélanges X et XIII, par exemple) résultant de la formation de produits anhydres ou d'un degré d'hydratation inférieur à celui des sels utilisés; l'eau devenue libre ne pouvant être retenue par un réseau cristallin, s'élimine à l'état de vapeur. Mais avant d'être cédée par la masse réagissante, elle doit également faciliter la réaction, cet excès d'eau provoquant la formation passagère de solutions aqueuses saturées et ne s'éliminant qu'après combinaison des ions. Cela se trouve confirmé par le fait que lorsque les corps en présence sont suffisamment hydratés, ils se dissolvent en totalité ou en partie dans l'eau libérée; par exemple, le mélange de NO_3Ag et de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12\text{OH}_2$ donne par brassage une pâte épaisse contenant du phosphate PO_4Ag_3 et un abaissement sensible de température. De même, Flavitsky (5) a cité le cas du nitrate ferrique cristallisé contenant dix-huit molécules d'eau, donnant par mélange avec du carbonate de soude cristallisé renfermant dix molécules d'eau, une solution rouge brun et un abaissement de température atteignant -20° .

L'élimination de l'eau étant une conséquence directe de la réaction la perte de poids cesse lorsque celle-ci s'arrête; par suite, les courbes de la figure 2 doivent représenter sensiblement la marche du phénomène. Cependant les pertes observées ne permettent pas le calcul du taux de matières transformées, car on ignore la quantité d'eau restant fixée sur les produits ayant pris naissance.

Tout ce qui précède se rapporte à l'eau de cristallisation faiblement liée et capable de s'éliminer dans l'air sec, à basse température. Il n'en est pas de même pour l'eau de semi-constitution comme celle du sel $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{OH}_2$ dont le départ est plus difficile; on a vu, en effet (1), qu'elle n'a provoqué aucune réaction par contact prolongé en milieu sec, entre le sulfate monohydraté et les sels ClK , BrK , IK , CNSK , etc.

Au cours de la transformation à l'air humide de mélanges renfermant des sels déshydratés en totalité ou en partie, il est probable que toute combinaison doit être précédée d'une réhydratation superficielle de ceux-ci.

Mobilité des ions dans les couches adsorbées.

D'après ce qui précède, deux sels placés en atmosphère humide et au-dessous de leur Hc. max. adsorbent une quantité d'eau inférieure à environ 0,01 0/0 mais suffisante pour leur permettre d'entrer en réaction ; ceci paraissant en accord avec l'hypothèse de Balarew d'après laquelle ces réactions seraient dues à la formation préalable de solutions saturées à la surface des solides (6). Uhara et Nakamura sont arrivés à des conclusions analogues et ont admis la formation d'une sorte de solution renfermant des ions mobiles, mais se trouvant retenus sur les cristaux par des forces de cohésion (3).

L'existence d'ions mobiles dans la couche adsorbée a été prouvée par des mesures de conductibilité. Au cours d'une étude sur le passage du courant à travers divers solides : spath, chlorure de sodium, galène et pyrite, soumis à de faibles variations de température, Vaillant (7) a pu constater le rôle de l'état hygrométrique de l'air entourant les échantillons examinés ; la conductibilité diminuant en atmosphère sèche, puis augmentant ensuite par action de l'air humide sur les corps desséchés. Le fait que le passage du courant se trouvait en relation avec la quantité d'eau contenue dans l'air, a conduit cet auteur à faire l'hypothèse que la conductibilité était en grande partie superficielle et due à un état particulier de la surface, attribuable à la présence d'une couche d'humidité adhérente à celle-ci (couche périphérique tonisée). Par la suite Uhara et Nakamura (3) ont déterminé les variations de conductibilité d'un cristal de bromure de potassium en fonction du degré hygrométrique de l'air et réalisé l'électrolyse du sel solide, pour une valeur de h 0/0 inférieure à celle de son Hc. max. Le déplacement des ions dans le champ électrique, à la surface des cristaux exposés à l'air humide, constitue par suite un fait nettement établi et lié à l'adsorption de la vapeur d'eau.

Pour rechercher la présence d'ions libres dans les couches adsorbées à la surface des cristaux, nous avons essayé de les faire passer sur d'autres solides et en particulier sur des cristaux inertes. Dans ce but, des disques d'environ 25 mm. de diamètre ont été préparés par compression de Cl_2Hg , IK ou $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$, puis ces comprimés placés horizontalement, ont été maintenus à 20° dans des atmosphères humides, voisines, mais toujours inférieures à leur Hc. max. Nous avons ensuite déposé à leur surface des cristaux d'autres sels, inactifs vis-à-vis des précédents : SO_4K_2 , NO_3K ou BrO_3K et au bout de 320 heures, au maximum, nous les avons séparés des comprimés, puis analysés pour rechercher les ions Hg^{++} , I^- ou Cu^{++} ayant diffusé.

Dans ces conditions, s'il a été possible de déceler rapidement le passage de l'ion Hg^{++} par suite de la volatilité du chlorure mercurique, par contre nous n'avons jamais pu, malgré l'emploi de réactifs les plus sensibles, observer la migration des ions I^- ou Cu^{++} .

Les ions contenus dans la couche adsorbée se trouvant retenus

la surface du cristal, ne peuvent diffuser sans l'intervention d'une force étrangère; celle-ci pouvant par exemple se trouver exercée par le champ électrique appliqué au cristal, comme dans les mesures de conductibilité. Les ions présents dans la couche adsorbée ne possédant pas la même liberté que s'ils se trouvaient en solution, on ne peut admettre comme l'a fait Balarew, la présence de solutions saturées à la surface des cristaux de sels solubles, au-dessous de leur H_c max.

L'accumulation des produits de réaction aux points de contact entre sels présentant une affinité suffisante, nécessite le déplacement des ions antérieurement à leur combinaison, ce qui n'a pas lieu entre corps dépourvus d'affinité. Par suite, pour toute réaction entre solides à l'air humide, le mouvement des ions, dans les couches adsorbées doit s'effectuer sous l'effet d'une force supérieure à celle résultant de l'attraction exercée par la masse du cristal.

Au cours de ses essais Vaillant (7) a constaté la formation rapide de la couche adsorbée; nous avons pu le vérifier également mais par voie chimique sur de nombreux mélanges: $Cl_2Hg_2 + IK$, $Cl_2Hg +$ laiton, $NO_3Ag + S_2O_3Na_2$, etc., lesquels ont réagi immédiatement en présence de l'humidité.

Caractères particuliers des réactions entre solides.

Les produits de la réaction s'accumulant aux points de contact, il s'y forme un magma, visible même si la transformation n'entraîne aucun changement de couleur, comme dans le cas des systèmes $NO_3Ag + ClK$ ou $SO_4K_2 + (NO_3)_2Ba$. En plaçant en contact dans l'air humide, des cristaux isolés, de dimensions suffisantes pour pouvoir être manipulés avec une pince et présentant des formes géométriques nettes, on peut observer au microscope, la formation de ce magma, au bout d'une durée suffisante. Dans quelques essais, nous avons pu séparer la masse ayant pris naissance, l'analyser par voie microchimique et constater la présence de tous les ions contenus dans les corps en présence, prouvant ainsi leur diffusion simultanée; lorsque cette masse était assez importante, les cristaux se trouvaient soudés. De plus, ces essais nous ont permis de faire la remarque suivante: pour une même valeur de h 0/0, la réaction a toujours été plus rapide entre les solides broyés qu'entre les sels pris sous forme de cristaux isolés. C'est ainsi, qu'à 20° et pour $h = 89,8$ 0/0, le mélange $SO_4Cu. 5 OH_2 + Fe(CN)_6K_4. 3 OH_2$ n'a rien donné après 24 heures de contact entre deux cristaux de 4 à 6 mm., tandis que dans le même temps, le mélange des mêmes sels pulvérisés présentait une coloration rouge brun, par suite de la formation de ferrocyanure cuivrique. En dehors de l'augmentation du nombre des points de contact, il semble que dans le deuxième essai, la division ait facilité la réaction par suite des ruptures produites dans la masse des cristaux broyés.

La formation du magma réactionnel éloignant peu à peu les matières en présence, la vitesse de ces transformations diminue progressivement et finit par s'annuler, comme le montrent les courbes

des figures 1 et 2. Les ions en mouvement rencontrant sur leur passage des couches de plus en plus épaisses de produits formés, diffusent moins facilement qu'au début et lorsque la réaction s'arrête on aurait pu supposer qu'un nouveau brassage en renouvelant les points de contact, aurait permis à celle-ci de se poursuivre. Mais il n'en est rien, car comme nous avons pu le vérifier sur les mélanges I, II et VIII, il ne s'est produit aucune variation de poids après un deuxième brassage, par suite de l'enrobage des grains de matières par les produits formés. Les réactions entre solides se trouvant limitées aux points de contact des corps en présence et leur vitesse diminuant avec le temps, sont incomplètes. Contrairement à celles intervenant à haute température et dans lesquelles la diffusion des ions se produit à l'intérieur des cristaux, dans les réactions à basse température, leur déplacement a lieu à la surface des solides.

Pour être observables dans un temps relativement court, elles nécessitent la présence d'au moins un corps soluble dans l'eau ; avec les sels peu solubles, la réaction devient très lente comme, par exemple, dans le cas de la décomposition du fulminate de mercure par le cuivre, le zinc et le fer, sous l'influence de l'humidité (8).

Toutes les réactions examinées étant dues aux ions, nous avons indiqué qu'elles pouvaient s'expliquer facilement lorsque le degré hygrométrique de l'air dépassant le Hc. max. du sel le plus hygroscopique, il y avait formation sur celui-ci d'une vraie solution aqueuse saturée. D'après Uhara et Nakamura (3) il y a continuité dans le phénomène de l'adsorption de la vapeur d'eau par les cristaux solubles, au-dessus et au-dessous du Hc. max. Par suite, on peut admettre quelle que soit la valeur de $h/0$, un processus identique pour toutes les réactions se produisant par mise en contact de corps différents. Dans tous les cas, il y aurait diffusion des ions devenus mobiles et réaction au sein de l'eau liquide ou adsorbée, leur servant de véhicule ; la seule différence résidant dans le mode de diffusion de ces ions et dans les vitesses de réaction. Au-dessus du Hc. max. la diffusion de la solution aqueuse saturée se produisant rapidement par capillarité et au-dessous du Hc. max. la réaction se trouvant liée à l'existence d'une force susceptible d'assurer le mouvement des ions. Il est possible qu'au contact entre solides exposés à l'air humide il se développe une force électromotrice entre surfaces hétérogènes, par suite de l'interpénétration des couches adsorbées. On peut admettre aussi que le déplacement des ions résulte d'une attraction électrostatique entre ceux possédant des charges de signes contraires, cette attraction cessant après combinaison et dépôt des produits formés. De plus, comme nous l'avons vu, au-dessous du Hc. max. la combinaison doit se trouver facilitée par l'eau adsorbée ou cédée.

Les réactions entre solides à la température ordinaire présentent de nombreuses analogies avec celles se produisant à haute température : nécessité de points de contact nombreux entre corps finement divisés, accumulation en ces points des produits de la réaction, diminution progressive de la vitesse avec le temps, etc. ;

cependant à basse température le déplacement des ions n'est possible que grâce à une adsorption de vapeur d'eau, tandis qu'à chaud, c'est le relâchement du réseau cristallin qui conduit au même résultat. Dans les deux cas, on retrouve sous des formes légèrement différentes une manifestation de la tendance à la combinaison entre corps présentant une affinité chimique suffisante et aboutissant à la formation des systèmes plus stables.

Tout ce qui précède se rapporte à des réactions réalisées par mélange de matières pulvérulentes, mais on sait que la trituration ou la compression des corps solides à l'air humide facilitent leur réaction comme l'ont montré Spring (9), Flavitsky (5), M^{me} Mathieu, Mathieu et Paie (10). Les résultats obtenus permettent d'expliquer en partie le mécanisme de réactions dont la vitesse est parfois considérablement augmentée par un traitement mécanique, en présence de la vapeur d'eau. Le broyage des mélanges développant la surface libre des particules, accélère l'adsorption de cette vapeur, augmente le nombre des points de contact et les renouvelle sans cesse; favorisant la formation des couches adsorbées, formation qui est comme nous l'avons vu très rapide, le broyage ne peut qu'activer les transformations entre corps solides.

Ainsi que nous l'avons indiqué antérieurement (11) la compression provoque un broyage des solides; leur résistance à l'écrasement se trouvant dépassée, les particules sont désagrégées et viennent combler les vides existant dans la masse primitive. Ce fait a été vérifié expérimentalement par Jager (12) au cours d'une étude de l'influence exercée par une forte compression sur des matières pulvérulentes (liants hydrauliques). A mesure que la pression augmente il se produit une division de la matière jusqu'à un maximum, au delà duquel il se produit une nouvelle agglomération. Par suite, la compression agit comme la trituration pour faciliter la formation des couches adsorbées, mais en plus, elle doit provoquer une augmentation encore plus importante du nombre des points de contact.

Conclusions.

1° Des réactions entre solides à basse température peuvent se produire dans des atmosphères présentant des tensions de vapeur d'eau nettement inférieures à celles correspondant à l'état hygrométrique critique maximum des corps en présence.

2° Suivant l'état d'hydratation de ceux-ci, elles s'accompagnent d'absorptions ou de pertes d'eau parfois très importantes et dont les vitesses diminuent avec le temps; ces déplacements de l'eau se trouvant liés à l'existence d'une réaction et paraissant la faciliter, surtout dans le cas des sels hydratés.

3° Ces réactions sont provoquées par la présence d'une minime quantité d'eau adsorbée à la surface des solides et la couche ainsi formée ne renfermant pas d'ions libres, ne sauraient être considérée comme un film de solution aqueuse saturée. Les ions présents dans cette couche ne sont pas mobiles, mais peuvent le devenir sous l'action de forces leur permettant de vaincre l'attrac-

tion due au solide. Ils sont alors capables de se déplacer et d'entrer en combinaison aux points où les corps se touchent, en formant un amas des produits de la réaction. Cette formation progressive, entraînant la séparation des particules en contact, diminue peu à peu la vitesse de la réaction, laquelle finit par s'annuler avant que la transformation ne soit devenue totale.

4° Le mécanisme des réactions se produisant à l'air humide par trituration ou compression, paraît analogue à celui des réactions par mélange de matières pulvérulentes; le traitement mécanique provoquant la formation de nouvelles couches adsorbées et multipliant les points de contact, ce qui ne peut qu'activer les transformations chimiques entre solides.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 866 et 1249.
- (2) A. DAMIENS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 1893.
- (3) I. UHARA et N. NAKAMURA, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 1937, 12, 227.
- (4) M. DIESNIS, *Ann. Chim.*, 1937 (11), 7, 5.
- (5) M. FLAVITSKY, *J. Soc. Physico-Chim. Rasse* (3), 1909, 41, 205.
- (6) D. BALAHAW, *Z. anorg. Chem.*, 1924, 134, 117.
- (7) P. VAILLANT, *C. R.* 1923, 177, 637 et *J. de Phys.* (VI), 1924, 5, 84.
- (8) L. GODY, *Traité des Matières explosives*, 1907, Wesmael-Charlier, Namur, p. 278.
- (9) W. SPRING, *Bull. Soc. Chim.*, 1885, 44, 166 et 1886, 46, 299.
- (10) M^{me} MATHIEU, MATHIEU et PAIC, *C. R.*, 1931, 192, 416.
- (11) F. TARADOIRE, *Rev. Chim. Indust*, 1938, p. 130 et 169.
- (12) JAGER, XVIII^e Congrès de Chim. Indust, Nancy 1938.

N° 76. — Sur l'adsorption de quelques alcaloïdes par le charbon actif. I. Etude de l'adsorption en solution chloroformique; par B. DREVON.

(20.11.1939.)

La fixation de la strychnine par le charbon de sang a été utilisée depuis de longues années pour extraire et purifier cet alcaloïde en toxicologie. L'un des soucis essentiels de l'expert étant toujours, quel que soit le problème particulier à résoudre, l'obtention d'un résidu d'extraction aussi pur que possible, condition nécessaire pour l'application correcte des réactions d'identité spécifiques, il n'était pas illogique de rechercher si les propriétés adsorbantes et décolorantes des charbons activés actuellement répandus dans le commerce pouvaient être mises à profit en toxicologie.

Ce rajeunissement et cette généralisation d'un procédé limité à la strychnine, pouvait d'ailleurs se concevoir de deux façons, soit qu'une absorption totale permît de soustraire d'une façon pratiquement quantitative l'alcaloïde de ses solutions très diluées et de le recueillir ensuite par élution, soit au contraire qu'une adsorption très faible ou nulle rendit possible la purification par

fixation élective des pigments et impuretés diverses à l'exclusion de l'alcaloïde.

Ces considérations m'ont amené, à l'occasion d'une recherche de portée beaucoup plus restreinte, à préciser dans quelle mesure certains charbons activés retenaient les alcaloïdes courants et si leur fixation pouvait devenir quantitative ou pratiquement telle. En dépit d'une apparente longueur d'exécution, l'étude systématique du phénomène d'absorption — lorsqu'il a lieu — m'est apparue comme la méthode la plus sûre. Le présent travail donne le résultat de ces recherches.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les alcaloïdes ont été choisis parmi les plus courants et l'adsorption a été étudiée en solutions chloroformiques. La solubilité généralement élevée des alcaloïdes dans ce solvant a permis d'opérer en solutions suffisamment concentrées et de ne pas être gêné par des solubilités trop faibles qui eussent rendu délicates les mesures d'adsorption et probablement dévié le sens du phénomène. Le tableau ci-dessous donne toutes indications utiles à ce sujet :

Alcaloïdes	Poids moléculaire	Sol. dans CHCl_3
Véronal	184,11	—
Caféine..... {	212,13	{ 9 p. (Pharmac. fr.)
Santonine	246,14	{ 7,6 p. (Winkler)
Esérine.....	275,19	4,3 p. « à froid »
Cocaïne	303,17	1,1 p. à $+ 25^\circ$
Codéine	317,19	1 p.
Strychnine	334,19	6 p. à $+ 15^\circ$
Vératrine.....	607	2 p.
Aconitine.....	645,38	—

Le charbon activé utilisé ici est un charbon activé physiquement (vapeur d'eau) fourni par la firme « Prolabo » et présentant les caractéristiques suivantes :

Humidité.....	20 0/0.
Cendres.....	1,7 0/0.
Analyse des cendres	Présence de Fe, Mn, P.

Nous nous sommes assuré à différentes occasions que les divers charbons activés vendus dans le commerce donnaient lieu à des phénomènes identiques à l'ordre de grandeur près. L'échantillon utilisé a été le même pour toute la série des expériences. Il a subi préalablement une pulvérisation et un tamisage et l'on a utilisé seulement la fraction passant le tamis n° 80 et refusée par le tamis n° 100. Sous réserve de cette précaution et toutes les conditions expérimentales rentant identiques, les expériences sont facilement reproductibles.

Toutes les expériences ont été faites à la température de $19^\circ \text{C} \pm 2^\circ$ en ajoutant dans tous les cas deux grammes d'adsorbant (pesés au mg.) à 50 cm³ de solution chloroformique d'alcaloïde de titre connu. Ces solutions étaient faites au moment du besoin par dilution d'une solution mère exacte, faite par pesée. Solutions et

adsorbant, renfermés dans des fioles à fermeture émeri étaient agités mécaniquement pendant deux heures et laissés en contact pendant encore 24 heures, à la température choisie. L'étude de la cinétique de l'adsorption faite pour l'ésérine et la strychnine et non mentionnée ici a montré que dans ces conditions, l'équilibre était sûrement atteint.

Chaque expérience a été faite avec cinq concentrations différentes le plus souvent échelonnées entre une à trente millimolécules par litre environ. Les solutions étaient ensuite filtrées sur papier, directement au-dessus d'éprouvettes graduées, les entonnoirs étant couverts d'une plaque de verre pour éviter toute évaporation. Il a été vérifié à plusieurs reprises que le papier filtre ne retenait pratiquement pas d'alcaloïde et qu'il n'y avait pas concentration des solutions par départ du solvant. Cette technique est nettement préférable à la centrifugation, également pratiquée et vite abandonnée; elle a de plus l'avantage d'une grande simplicité. Il suffit, après avoir noté le volume exact du filtrat, de le transvaser quantitativement dans un cristalliseur taré et d'évaporer à douce température d'abord, puis quelques instants à l'étuve à 100°. Du poids d'alcaloïde obtenu, on déduit facilement la concentration finale C. La concentration initiale C₀ étant connue, on en déduit la quantité S fixée par gramme d'adsorbant et l'on exprime finalement le pourcentage d'alcaloïde fixée dans les conditions de l'expérience en fonction de la quantité initiale.

Les tableaux I à VI donnent les résultats expérimentaux relatifs aux alcaloïdes suivants :

Caféine, ésérine, cocaïne, codéine, strychnine, vératrine. Aucune adsorption mesurable ne s'est manifestée avec la santonine et l'aconitine (1).

Représentation graphique et interprétation des résultats.

On sait que le phénomène d'adsorption est représenté avec une exactitude suffisante par la relation empirique :

$$\text{Log } S = k \log C \quad (\text{Freundlich})$$

dans laquelle S est la quantité de corps dissous fixée par unité de masse de l'absorbant (ici le gramme) C la concentration moléculaire finale (exprimée ici en millimolécules par litre) et k une constante. Il s'ensuit que la variation de log S en fonction de log C est représentée par une droite (isotherme logarithmique d'adsorp-

(*) Toute cette étude portant sur des solutions chloroformiques, nous nous contenterons de mentionner une seule expérience d'adsorption tentée sur la diéthylmalonylurée (véronal), considérée en tant que toxique de l'« éther acide ». Cette substance, en solution dans l'oxyde d'éthyle, n'est pas adsorbée par le charbon. Cette expérience confirme, dans le cas particulier du véronal, les résultats publiés par H. GARNFON et R. Le BRETON (*J. Pharm. Chim.*, 1938, 28, 49), selon lesquels les dérivés barbituriques en solution dans l'oxyde d'éthyle ne sont pas retenus par le charbon.

tion) caractérisée par un certain coefficient angulaire k et une certaine valeur de l'ordonnée à l'origine.

Dans le cas qui nous occupe, et dans les limites de concentrations expérimentalement réalisées, les points représentatifs se placent avec une approximation satisfaisante sur une droite. Il s'agit donc bien d'un phénomène d'adsorption. La figure 1 reproduit l'ensemble des isothermes obtenues pour les six alcaloïdes étudiés.

Telles quelles, ces isothermes caractérisent complètement le phénomène d'adsorption, mais leur interprétation est malaisée, aussi est-il préférable de se reporter au graphique de la figure II,

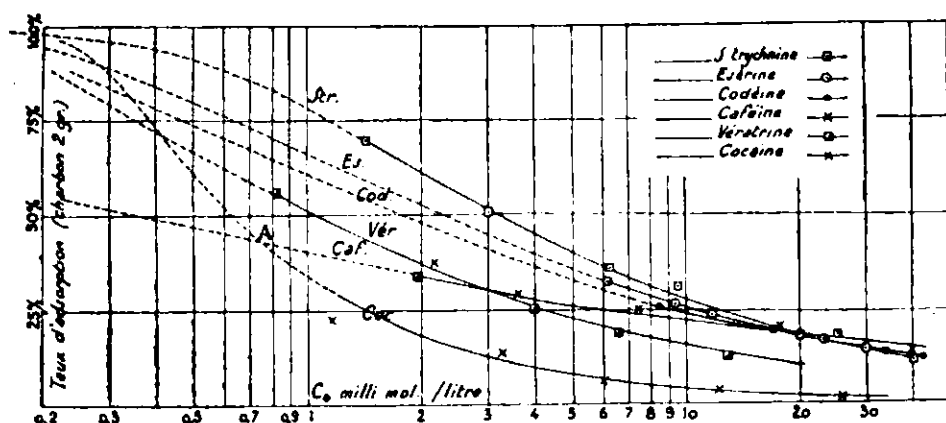


Fig. 1.

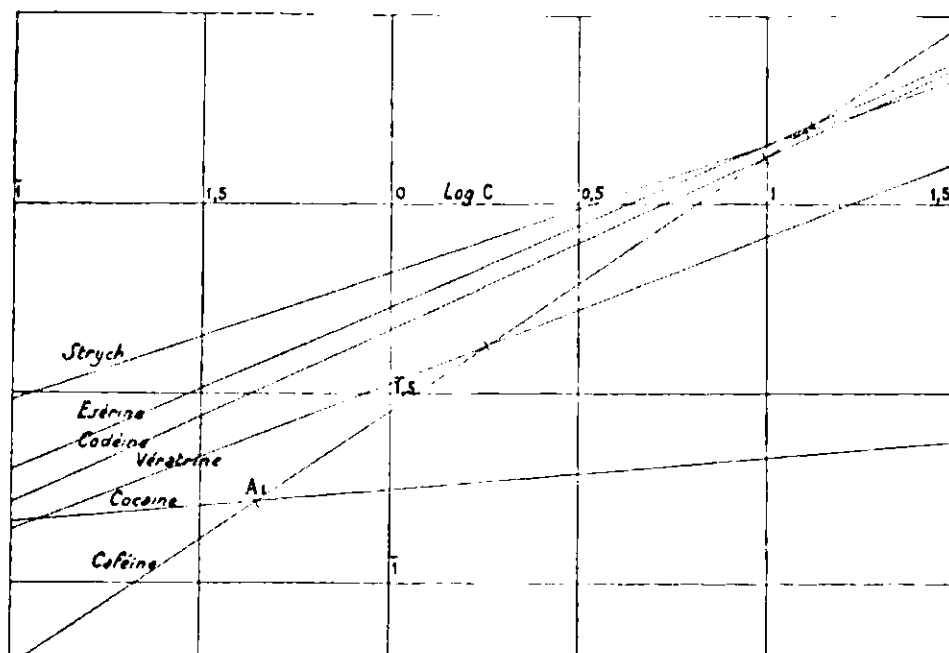


Fig. 2.

donnant les variations du taux d'adsorption en fonction des concentrations *initiales* (alors que les isothermes d'adsorption s'établissent en fonction des concentrations finales réalisées lorsque l'équilibre est atteint). On sait — et c'est une des caractéristiques

du phénomène d'adsorption — que la proportion du corps dissous retenue par l'adsorbant varie en sens inverse de la concentration initiale, mais de façon irrationnelle, le taux d'adsorption étant d'autant plus élevé que la concentration *initiale* est plus faible, sans qu'il y ait de relation simple entre ces deux grandeurs. Les courbes de la figure II (dans lesquelles les concentrations initiales ont été portées sur échelle logarithmique pour la commodité du dessin) ont été dessinées en traits pleins dans la partie déterminée expérimentalement. Les parties pointillées ont été obtenues en extrapolant, à partir des isothermes d'adsorption; cette pratique est licite puisque c'est précisément dans la zone des faibles concentrations que la loi de Freudlich est le mieux vérifiée, tandis que la détermination directe devient illusoire en raison de la diminution considérable de concentration qui caractérise le phénomène.

Ces représentations permettent de se rendre compte aisément de l'allure de la fixation des alcaloïdes sur le charbon et de l'intérêt qu'il peut y avoir à faire jouer le phénomène d'adsorption pour les isoler de leurs solutions organiques, toujours très diluées en toxicologie.

En ne considérant qu'une même concentration, arbitrairement choisie, on peut encore facilement classer les différents alcaloïdes dans l'ordre où leur molécule est le plus facilement adsorbée. C'est ainsi, par exemple, que dans la zone des concentrations allant de 1 à 2 millimolécules par litre, la strychnine se trouve plus aisément fixée que l'ésérine, laquelle l'est davantage que la codéine, etc...

Il convient toutefois de bien noter que ce classement est essentiellement relatif et dépend avant tout, pour une même quantité d'adsorbant, des concentrations initiales. C'est encore ce que font apparaître nettement les courbes de la figure II et les isothermes d'adsorption. Considérons par exemple le cas de la cocaïne et de la caféine. Les isothermes d'adsorption comme aussi les courbes représentant les variations du taux d'adsorption en fonction des concentrations initiales se croisent en un point singulier. Le point A de la figure 2, par exemple, correspond à une concentration moléculaire initiale identique pour les deux alcaloïdes et à un même taux d'adsorption. Dans toute la partie située à droite du point A l'adsorption de la caféine se fera avec un rendement supérieur à celui de l'adsorption de la cocaïne. Au contraire, dans la partie située à gauche du même point A, le rendement de l'adsorption de la cocaïne est meilleur.

Le raisonnement est identique si l'on considère les isothermes d'adsorption mais ici la traduction en langage ordinaire est moins immédiate, un point tel que A_1 par exemple correspond à des concentrations *finales* et à des quantités absorbées identiques. Dans la zone située à droite du point A_1 le rendement de l'absorption est d'autant meilleur que k est plus grand; dans la zone située à gauche du point commun c'est l'inverse qui a lieu.

De toutes façons, la nature du phénomène est inconciliable avec une fixation quantitative, c'est ce que traduit l'allure asymptotique des courbes de la figure 2. Mais cette constatation ne s'oppose pas à l'utilisation du phénomène dans le sens défini au début

TABLEAU I.

Caféine $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH_2 = 212,13$ Chloroforme 50 cm³
Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
0,458	2,164	1,44	0,362	37,8
	log = 0,334	0,158	1,559	
0,759	3,58	2,52	0,53	29,6
	log = 0,554	0,401	1,724	
1,590	7,494	5,610	0,942	25,2
	log = 0,875	0,740	1,974	
3,762	17,730	14,05	1,84	20,8
	log = 1,249	1,148	0,265	
8,505	40,120	34,70	2,71	13,5
	log = 1,603	1,540	0,433	

TABLEAU II.

Cocaine $C_{17}H_{21}O_4N = 303,17$ $CHCl_3$ 50 cm³ Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
0,459	1,510	1,16	0,178	23
	log = 0,064	0,250	1,362	
0,988	3,262	2,890	0,186	14
	log = 0,513	0,461	1,270	
1,910	6,306	5,910	0,108	6,3
	log = 0,780	0,771	1,297	
3,745	12,362	11,90	0,231	3,7
	log = 1,092	1,076	1,364	
7,897	26,062	25,60	,231 (?)	1,8
	log = 1,415	1,406	1,364	

TABLEAU III.

Codéine $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot OH_2$ P.M. = 317,19 $CHCl_3$ 50 cm³
Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
2,737	8,64	6,56	1,04	25,6
	log = 0,936	0,817	0,017	
2,737	8,64	6,34	1,15	25,6
	log = 0,936	0,803	0,061	
5,475	17,28	14,00	1,64	18,8
	log = 1,237	1,146	0,215	
10,780	34,00	29,54	2,23	13,1
	log = 1,531	1,470	0,350	
13,688	43,20	38,20	2,50	11,9
	log = 1,635	1,582	0,398	

TABLEAU IV.

Esérine $C_{15}H_{21}O_2N_2 = 275,19$ Chloroforme 50 cm³ Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
1,698	6,176	4,20	0,988	32,4
	log = 0,791	0,623	1,995	
2,552	9,28	6,84	1,22	26,2
	log = 0,968	0,835	0,086	
3,264	11,870	9,050	1,410	23,7
	log = 1,074	0,957	0,149	
6,38	23,20	19,40	1,90	16,4
	log = 1,365	1,288	0,279	
8,209	29,85	25,6	2,125	14,2
	log = 1,475	1,408	0,327	

TABLEAU V.

Strychnine $C_{21}H_{22}O_2N_2 = 334,19$ $CHCl_3 = 50$ cm³ Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
0,470	1,406	0,416	0,495	70,5
	log = 0,094	1,619	1,695	
1,705	5,10	3,24	0,93	30,4
	log = 0,708	0,510	1,968	
2,590	7,75	5,31	1,22	31,4
	log = 0,890	0,725	0,086	
6,822	20,40	16,68	1,86	18,2
	log = 1,310	1,220	0,269	
8,528	25,50	22,13	1,685	13,2
	log = 1,406	1,344	0,227	

TABLEAU VI.

Vératrine P.M. moyen = 607 Chloroforme 50 cm³ Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
0,50	0,823	0,359	0,232	56,4
	log = 1,915	1,555	1,365	
1,18	1,942	1,282	0,33	34
	log = 0,288	0,108	1,518	
2,44	4,017	2,98	0,518	25,6
	log = 0,604	0,474	1,714	
4,00	6,585	5,34	0,623	19
	log = 0,819	0,727	1,795	
7,84	12,90	11,22	0,84	13
	log = 1,111	1,050	1,924	

de ce travail; on peut en effet concevoir, si la concentration initiale est suffisamment basse, que le rendement de l'absorption, particulièrement élevé dans ce cas, laisse place à des applications analytiques intéressantes. On calcule aisément, par exemple, que

si le taux d'absorption n'est que de 90 0/0 dans une première opération, ce taux s'élève à la seconde, en admettant le même rendement, ce qui est un minimum, à 99 0/0, ce que tous les analystes considéreront comme très suffisant, dans un domaine où les erreurs sont généralement beaucoup plus élevées.

Ces considérations ont été soumises à une première vérification expérimentale. Si l'on agite, pendant un temps suffisant, des solutions très diluées (0,005 g. 0/0 environ) de strychnine, ésérine, codéine, etc... en solution chloroformique, avec 4 à 5 0/0 de leur poids de charbon actif, et cela à deux reprises seulement, la solution chloroformique ne renferme plus d'alcaloïde en quantité suffisante pour donner, après évaporation de 50 cm³ du solvant, aucune des réactions les plus sensibles de l'alcaloïde. En particulier, une gouttelette de réactif iodo-ioduré de Bouchardat ne donne plus, ni macroscopiquement, ni microscopiquement, de précipité.

Quelques applications pratiques de ces données seront décrites ultérieurement.

Conclusions.

1. Lorsqu'on agite des solutions chloroformiques de différents alcaloïdes à des concentrations variant de quelques unités à quelques dizaines de millimolécules par litre, avec un adsorbant tel que le charbon actif, certains alcaloïdes sont retenus (caféine, cocaïne, codéine, ésérine, strychnine, vératrine...), d'autres ne subissent qu'une fixation infime ou nulle dans les conditions de l'expérience.

2. L'étude quantitative de la fixation en fonction des concentrations montre que le phénomène est une absorption obéissant à la loi de Freundlich.

3. Les isothermes logarithmiques d'adsorption, et mieux encore les courbes représentant la variation du taux d'adsorption en fonction des concentrations, permettent une interprétation facile du phénomène et une *comparaison* des différents alcaloïdes entre eux.

4. Cette comparaison fait ressortir que les taux d'adsorption des différents alcaloïdes ne varient pas dans le même sens pour toute la gamme des concentrations réalisées.

5. Le rendement élevé de l'adsorption de certains alcaloïdes rend possible certaines applications analytiques, particulièrement en toxicologie. Quelques-unes de ces applications seront envisagées dans un travail ultérieur.

(Laboratoire de Chimie
de l'Ecole du Service de Santé militaire, Lyon.)
Publié avec l'autorisation de l'Autorité Militaire.

N° 77. — Séparation du vinyl-phényl-glycol brut en deux constituants isomères; par
MM. E. URION et E. BAUM

(1.12.1939).

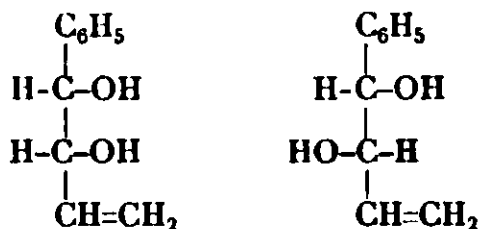
A partir des vinylphénylglycols isomères, dont l'ensemble se prépare par réduction du mélange d'acroléine et de benzaldéhyde, nous avons pu préparer deux phényluréthanes différentes : l'une solide, F. 170°, l'autre sous forme d'une huile qui s'est refusée à cristalliser; mais toutes deux sont des bisphényluréthanes.

En régénérant les glycols à partir de ces deux bisphényluréthanes, nous avons extrait deux isomères constituants du glycol brut de départ. Quelques remarques, faites au cours de cette régénération, nous ont permis d'en préciser le mécanisme.

La réduction du mélange d'acroléine et de benzaldéhyde en milieu hydro-alcoolique conduit aux glycols :



formule plane qui représente l'ensemble des deux racémiques :



Nous nous sommes proposé d'isoler chacun de ces racémiques suivant une méthode connue; en traitant l'ensemble par l'isocyanate de phényle on peut espérer une différence de solubilité entre les deux phényluréthanes dérivant des deux constituants isomères.

Dans une première série d'expériences nous avons mis à réagir 6 g. de glycol avec 10 g. d'isocyanate de phényle, dissous dans 100 cm³ de toluène sec. Le mélange réactionnel, contenu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, est maintenu à douce ébullition pendant 6 heures.

Afin d'éviter que l'humidité de l'air ne vienne transformer une partie de l'isocyanate de phényle en diphénylurée, nous avons adapté sur le réfrigérant un tube chargé en chlorure de calcium fondu.

La réaction terminée, nous avons chassé le solvant sous vide et il reste dans le ballon un liquide huileux qui est repris par le benzène anhydre. Celui-ci est chassé lui-même et, par cette opération, on entraîne l'isocyanate de phényle en excès, qui ne manquerait pas de se transformer en diphénylurée au cours des manipulations suivantes.

Par refroidissement le liquide abandonne des cristaux blancs

que nous avons extraits et purifiés par cristallisation dans l'alcool éthylique. Ils fondent alors à 170° au bloc Maquenne.

Dosage d'azote par la méthode de Dumas :	Substance	0,5390,
37 cm ³ d'azote mesurés à 14° sous 740,5 mm. de mercure.		
d'où teneur en azote.....		7,00 0/0
théorie pour la monophényluréthane.	4,94	—
— — biphényluréthane....	6,96	—

Nous nous trouvons donc en présence du dérivé bis.

Il reste un produit incristallisable, azoté, soluble dans les solvants organiques et insoluble dans l'eau.

Devant l'impossibilité de faire cristalliser ce produit nous avons entrepris une deuxième série d'expériences en vue d'isoler la phényluréthane que nous supposons dérivée du second racémique.

Sans changer les proportions respectives de glycol et d'isocyanate, nous avons opéré dans des conditions plus douces, en choisissant l'éther absolu comme milieu réactionnel.

10 g. de glycol et 16 g. d'isocyanate en solution dans 100 cm³ d'éther absolu sont maintenus pendant 36 heures à la température de 60°. Une bouteille en verre Pyrex, à fortes parois, supporte aisément la tension de vapeur de l'éther à cette température.

La marche des opérations est ensuite la même et nous recueillons 8 g. de biphényluréthane fondant, après purification, à 170°. Il reste 16 g. d'une huile visqueuse qui va en s'épaississant de jour en jour et que nous avons abandonnée à elle-même. Au bout de six mois cette huile s'était prise en masse. L'examen microscopique d'une parcelle nous a cependant montré qu'il n'y avait pas seulement des cristaux, mais que ceux-ci, en quantité assez faible, étaient dispersés dans une masse huileuse.

Nous avons alors lessivé le tout avec du cyclohexane qui ne dissolvait pas ces cristaux. Ceux-ci ont été recueillis par essorage et identifiés comme étant de la diphénylurée. En effet ils fondent à 235°. Le mélange avec un échantillon de diphénylurée, préparé par ailleurs, ne présentait pas d'abaissement de point de fusion. La quantité de diphénylurée recueillie était de 0,2 g.

Par évaporation douce du cyclohexane, nous avons retiré 4 g. de phényluréthane F. 170° de la partie huileuse, ce qui porte à 12 g. le poids de ce corps. C'est-à-dire à 50 0/0 environ du glycol total engagé dans cette expérience.

Il nous restait alors 12,5 g. de cette huile claire, résistante, insoluble dans l'eau, dans l'éther de pétrole, mais soluble dans la plupart des autres solvants organiques.

Un dosage d'azote (par la méthode de Kjeldahl, catalyseur sulfate de cuivre) effectué sur cette substance montrait que nous n'étions pas en présence de biphényluréthane pure. Effectivement, en triturant la masse avec l'éther de pétrole, celui-ci se chargeait en vinylphénylglycol [1 0/0 environ, $n_D^{25} = 1,551$; Wiemann (1)] avait obtenu : $n_D^{25} = 1,5508$. Après ce traitement la teneur en azote était normale.

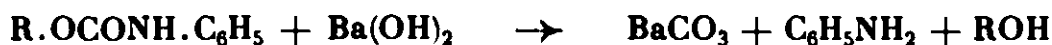
Dosage d'azote (au Kjeldahl)	Substance :	0,3480, acide sulfurique :	17,3 cm ³
(titre de l'acide : 1 cm ³ correspondant à 0,00133 g. N		Log =	3,14200)
d'où teneur en azote :			0,91 0/0.

C'est donc bien une bisphényluréthane du vinylphénylglycol.

En résumé donc, le vinylphénylglycol préparé par nous, fournit deux phényluréthanes ; l'une fondant à 170° et l'autre, incristallisable jusqu'à présent, est une huile visqueuse que nous avons décrite plus haut. Le rendement en ester de l'acide phénylcarbanilique est voisin de la théorie.

Régénération des glycols.

La méthode générale de régénération d'un alcool à partir de sa phényluréthane est due à Hoffmann (2). Cet auteur traite les esters par la baryte et il opère en tube scellé à des températures voisines de 150°. La réaction s'écrit alors :



Mais le rendement devient mauvais lorsque l'alcool est fragile. Il est plus intéressant d'opérer suivant la méthode mise au point et décrite par Wiemann (3).

Après avoir dissous les phényluréthanes dans l'alcool absolu, on les traite par la baryte cristallisée, à la température d'ébullition de l'alcool. Le mécanisme de régénération, différent du précédent, est basé sur la plus forte acidité des alcools primaires par rapport aux alcools secondaires. Et la réaction s'écrit :



Nous avons opéré suivant la technique de Wiemann. Toutefois nous avons remplacé l'alcool éthylique par l'alcool méthylique absolu. Car la phényluréthane de l'alcool éthylique bout à 150° sous 12 mm. de mercure et nous attendions les vinylphénylglycols vers 155° sous la même pression. C'est donc pour augmenter l'écart entre les points d'ébullition que nous avons préféré l'alcool méthylique.

Les phényluréthanes sont dissoutes dans 10 cm³ d'alcool méthylique absolu et on ajoute la baryte cristallisée, finement pulvérisée. Les proportions sont de une partie de phényluréthane pour deux parties de baryte. On porte à l'ébullition pendant 36 heures. Il faut avoir soin d'agiter le ballon au début de l'opération, pour empêcher la baryte d'adhérer au fond, ce qui entraînerait une chute du rendement par destruction du glycol libéré.

La réaction terminée on filtre, chasse le solvant en excès ; on reprend par l'eau et on précipite la baryte en solution par un courant de gaz carbonique. Enfin, on filtre à nouveau et on extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium et rectifiée. Une distillation soignée permet de recueillir les glycols bouillant à point fixe.

Les deux phényluréthanes nous ont permis d'isoler deux vinylphénylglycols (A) et (B).

Le vinylphénylglycol (A) provient de la bisphényluréthane fondant à 170°. Il bout à 130° sous 2 mm. de mercure. Ses constantes sont les suivantes :

$$D_4^{17} : 1,1025 \quad n_D^{17} : 1,5471.$$

Le vinylphénylglycol (B) provient de la phényluréthane liquide. Il bout à 131°,5 sous 2 mm. de mercure. Et ses constantes sont :

$$D_4^{19} : 1,1038 \quad n_D^{19} : 1,5505.$$

Il nous semble utile de faire les remarques suivantes sur les opérations de régénération des glycols.

Dès le début de cette opération, nous avons pu observer la formation d'un précipité abondant et lourd. Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le précipité provoque de violents soubresauts dans l'appareil et nous avons été obligés de séparer ce précipité.

Examiné à part, il s'est révélé être du carbonate de baryum. Comme ultérieurement, nous avons pu isoler avec certitude l'aniline sous forme de chlorhydrate, nous sommes obligés d'admettre que le mécanisme de régénération des glycols ne se fait pas uniquement suivant la réaction de Wiemann, mais également par celle plus classique de Hoffmann.

Nous ignorons, si ce fait est dû au milieu réactionnel que nous avons choisi, c'est-à-dire à l'alcool méthylique, ou si, plus simplement, ce dernier contenait 1 à 2 0/0 d'eau qui auraient orienté la réaction dans le sens indiqué.

Quoiqu'il en soit, le rendement s'est trouvé fortement abaissé et nous n'avons recueilli que 2 g. de glycol (A) et 1,5 g. de glycol (B), soit respectivement 40 et 30 0/0 de la théorie.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. WIRMAN, Thèse Paris, 1935, p. 31.
- (2) HOFFMANN, *Ber.*, 1870, 3, 655.
- (3) J. WIEMANN, Thèse Paris, 1935, p. 11.

(Laboratoire de Chimie organique et biologique de la
Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 78. — Recherches sur la polymérisation du bromure de cyanogène. Préparation du bromure cyanurique pur; par A. PERRET et R. PERROT.

(7.12.1939.)

Le présent travail constitue une étude comparée de diverses réactions permettant la préparation du bromure cyanurique. La nouveauté essentielle apportée aux modes opératoires déjà connus est le recours à la sublimation pour séparer ce composé de la masse de polymérisation du bromure de cyanogène.

Nous sommes parvenus ainsi à isoler un bromure cyanurique très pur fondant à $264^{\circ},5^{\circ}$ (corr.).

Incidemment, cette étude a mis en évidence l'importance de la catalyse de la polymérisation du bromure de cyanogène. Elle a montré en outre, que cette réaction se fait simultanément suivant deux schémas différents, dont l'un consiste dans la cyclisation trimoléculaire et l'autre dans une association en longue chaîne.

Les premières tentatives de préparation de ce composé semblent remonter à Sérullas (1). Sa méthode consistait à faire agir du brome sur l'acide cyanhydrique anhydre dissous dans de l'éther. La description des propriétés du produit ainsi formé ne permet pas de reconnaître le bromure cyanurique pur, mais correspond, sans doute aucun, à celles d'un mélange, où ce dernier est présent sous une teneur mal définie.

A. Eghis (2) par contre propose de réaliser la synthèse de ce composé en polymérisant le bromure de cyanogène par chauffage en tube scellé vers $130-140^{\circ}$. Le bromure cyanurique obtenu de cette façon est décrit comme étant une poudre amorphe, insoluble dans le benzène et fondant au-dessus de 300° .

Un autre mode opératoire préconisé par Ponomarew (3) consiste à catalyser la polymérisation des solutions de bromure de cyanogène dans l'éther par le brome ou l'acide bromhydrique gazeux. Les produits obtenus par ce mode opératoire n'ont apparemment pas été meilleurs que ceux que donnaient les méthodes précédentes.

Après la découverte de la réaction de Friedel et Crafts, Scholl et Nörr (4) ont utilisé le chlorure d'aluminium anhydre pour la polymérisation du bromure de cyanogène dissous dans le sulfure de carbone. Ici encore, la description des propriétés physiques du produit obtenu, en particulier l'observation d'un P. F. $> 300^{\circ}$ C., montre que ce mode opératoire ne peut fournir du bromure cyanurique pur.

Une méthode de préparation préférable à toutes celles qui ont été préconisées jusqu'ici est celle de F. Naebe (5) dont le principe consiste à catalyser par le brome, la polymérisation du bromure de cyanogène humide dissous dans le benzène. Au bout d'un jour on sépare une masse jaunâtre d'où le benzène anhydre extrait à chaud un produit blanc et cristallisé. Son analyse donne les valeurs requises pour le bromure cyanurique. Cependant le point de fusion ne semble pas être mieux défini que dans le cas des observations des précédents auteurs. En effet, malgré la cristallisation dans le benzène, il est décrit comme fondant au-dessus de 300° .

Récemment MM. Battegay et Engel (6) sont parvenus au bromure cyanurique en polymérisant par chauffage vers $200-220^{\circ}$ des

(1) SÉRULLAS, *Ann. Chim.* (2), t. 38, p. 374.

(2) EGHIS, *Ber.*, 1869, 2, 159.

(3) PONOMAREW, *Ber.*, 1888, 18, 3261-

(4) SCHOLL et NÖRR, *Ber.*, 1900, 33, 1054.

(5) F. NAEBE, Dissert. tech. Hochschule, Dresde 1907.

(6) Séance Soc. Chim. France, Section Strasbourg-Mulhouse du 3.12.37.

solutions de bromure de cyanogène dans le nitrobenzène. Le rendement peut s'élever à 40-45 0/0 en produit cristallisé, mais le point de fusion est encore anormalement élevé, puisqu'il se trouve au voisinage de 320° C.

Cet historique montre que le bromure cyanurique, est une combinaison dont l'existence est incontestable. Des lacunes importantes existaient cependant dans sa connaissance puisque aucun des échantillons préparé ne pouvait se caractériser par un point de fusion défini avec exactitude.

Nos premières tentatives d'isolement de ce bromure à l'état pur ont consisté à faire des extractions continues du polymère résultant de l'action de l'acide bromhydrique gazeux sur les solutions de bromure de cyanogène dans l'éther. Nous avons constaté ainsi que quel que soit le solvant, le produit de polymérisation est insoluble pour sa plus grande partie. Le dosage de brome cependant montre que cette fraction présente une composition très voisine de celle du produit cristallisé fourni par l'évaporation du solvant.

Sous l'action d'une élévation de température, les deux fractions se différencient très nettement. L'insoluble ne fond pas, mais cède graduellement du brome pour se transformer en une masse brune.

Le produit cristallisé présente un point de fusion d'observation assez difficile et sublime peu au-dessus. L'étude détaillée de la fusion faite au bloc Berl a permis de mettre en évidence le fait que l'observation du point de fusion est faussée par la présence d'une impureté insoluble dans le bromure cyanurique liquide. Par l'emploi de tubes à point de fusion dont la longueur permet plusieurs sublimations successives, on isole un bromure cyanurique tout à fait pur fondant sans aucune altération vers 264°-5° (corrigé). Cette température s'observe en général après deux sublimations et se maintient dès lors constante.

Quant à la nature de l'impureté formant le résidu de sublimation, elle ne consiste pratiquement qu'en produit d'altération provoquée par l'humidité des solvants et de l'air. Le bromure cyanurique est beaucoup plus sensible à l'humidité que le chlorure. Ses cristaux exposés à l'air s'entourent aussitôt d'une pellicule de produit hydrolysé dont la présence confère au moment de la fusion une rigidité telle à l'échantillon, que l'observation précise du passage de l'état solide à l'état liquide est gênée. La sublimation présente l'avantage de permettre la séparation du bromure cyanurique de toute trace de produits d'hydrolyse. Sur un échantillon ainsi purifié, la fusion présente les modalités usuelles du passage de l'état solide à l'état liquide chez les corps purs.

La constitution de ce produit de sublimation a été établie, indépendamment des données de l'analyse élémentaire, par la mesure de la masse moléculaire par cryoscopie. En utilisant le benzène anhydre comme solvant, nous avons obtenu le résultat suivant :

$$\begin{array}{ll} \text{Subst.} = 0,2040 \text{ g.} & \text{Solvant} = 25,250 \text{ g} \\ \Delta t = 0,135^{\circ} & M (\text{calc.}) 305 \quad " = 317,7. \end{array}$$

Par ailleurs, nous avons vérifié également sa nature de trimère du bromure de cyanogène en synthétisant la triphényltricyanomé-

lamine par action de ce bromure d'acide sur le sel de potassium de la phénylcyanamide dispersé dans le benzène. Ce dérivé avait précédemment été préparé dans notre laboratoire par J. Biechler (7) à partir du chlorure cyanurique.

Le produit que nous avons obtenu présente le même point de fusion (210°) et fond sans abaissement avec le témoin.

Il n'y a donc aucun doute que le produit isolé par sublimation à partir des masses de polymérisation du bromure de cyanogène soit effectivement le bromure cyanurique pur.

L'efficacité de cette séparation physique nous a conduit à l'utiliser pour le dosage du trimère dans les produits bruts de polymérisation obtenus dans des conditions variées.

Le mode opératoire a consisté à polymériser dans chaque essai 20 g. de bromure de cyanogène purifié par distillation et desséché par passage des vapeurs sur du chlorure de calcium. Sa teneur en eau après ce traitement atteint encore quelques dixièmes pour cent. Elle est suffisante pour assurer une bonne stabilité à la température ordinaire (8).

La sublimation a toujours été précédée d'un chauffage du produit brut de polymérisation, sous vide vers 100° , pour en éliminer les résidus de solvants ou le BrCN inchangé. La séparation se réalisait alors par simple chauffage vers $250-300^{\circ}$, après l'avoir placé dans un tube de 100 à 150 cm^3 de volume, scellé sous vide. Le trimère se condense en formant un enchevêtrement d'aiguilles dans la partie émergeant du four.

Le tableau suivant résume les caractéristique des principaux types de réactions étudiées.

Système initial	Catalyseur	Tempér. moyenne	Durée	Rendement en $(\text{CNBr})_3$
Sol. étherée de CNBr	7 0/0 Br_2	ordinaire	12 jours	24 0/0 (BrCN présent)
— — —	30 — —	—	12 —	45 0/0
— — —	50 — —	—	5 —	43 —
Sol. BrCN dans Br_2 pur	Br_2	—	2 mois	16 —
— CHCl_3	5 0/0 Br_2	—	2 jours	40 —
— CCl_4	1 — —	—	1 mois	45 —
— CCl_4	20 — —	—	1 —	40 —
— $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	5 — —	—	1 —	0
— CH_3COOH anhydre... ..	5 — —	—	3 jours	0
— $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ abs.	5 — —	—	2 —	0
Evolution spontanée de BrCN anhydre (P_2O_5)	—	—	3 mois	4 0/0
BrCN pur chauffé en tube scellé	—	110°	3 jours	30 —
Reprise de la méthode Sérullas	—	ordinaire	1 jour	25 —

(7) J. BIECHLER, *C. R.*, 1936, 203, 568.

(8) Chaque fois qu'on soumet BrCN à une dessiccation intensive, par exemple à l'action de P_2O_5 , on constate qu'il s'altère assez rapidement. Au bout de quelques jours les cristaux se tachent de jaune orangé par polymérisation. Bien que cette transformation se produise spontanément à la température ordinaire, elle ne progresse que très lentement. Elle semble d'ailleurs s'arrêter spontanément, quand le produit se rapproche d'un état de dessiccation parfait.

Des échantillons conservés pendant deux ans en tubes scellés en présence de P_2O_5 n'étaient pas complètement transformés, bien que le jaunissement eut commencé au bout du 5^e jour.

Ces valeurs mettent en évidence l'importance de l'action catalysante du brome, qui est efficace aussi bien sous sa forme moléculaire que par l'acide bromhydrique accompagnant son action sur l'éther.

Par chauffage en absence de solvant, la polymérisation du bromure de cyanogène exige une action très prolongée; il est même nécessaire d'opérer à des températures notablement supérieures à celle du point de fusion. Cependant malgré la simplicité du système chimique ainsi constitué, le rendement en trimère est relativement faible.

Le produit de réaction présente l'aspect d'une masse résineuse jaune brune, traversée par quelques aiguilles de bromure cyanurique. Comme d'autre part, l'extraction au benzène du produit de polymérisation en solution étherée, à température ordinaire, fournit également du bromure cyanurique, il est certain que la trimérisation n'est pas un effet de la température à laquelle le produit brut de polymérisation est exposé pendant la sublimation.

Les résultats obtenus par chauffage de solutions de bromure de cyanogène n'ont pas été supérieurs à ceux que nous avons résumés. Avec les hydrocarbures à point d'ébullition élevé, employés comme solvants, la bromuration et la formation de nitriles compromettent le rendement en bromure cyanurique. Le seul résultat intéressant dans cette voie est constitué par celui de MM. Battegay et Engel (9). Il est dû à la grande inertie du cycle nitrobenzénique qui permet d'éviter les réactions parasites.

Nous avons également repris l'étude de la catalyse de cette polymérisation par les halogénures d'aluminium anhydres. Dans leurs recherches, Scholl et Noerr (10) opéraient avec du chlorure d'aluminium (1 mol.) sur une solution de bromure de cyanogène (1 mol.) dans du sulfure de carbone. Ils parvenaient ainsi à un produit fondant au-dessus de 300° avec un rendement n'atteignant que 15 0/0. Plus récemment Oberhauser (11) mentionne avoir obtenu par cette voie, mais en remplaçant le chlorure par le bromure d'aluminium, un produit blanc, insoluble dans les solvants usuels, fondant au-dessus de 300°, avec un rendement de 30 0/0.

Le mode opératoire que nous avons choisi a consisté à dissoudre l'halogénure d'aluminium dans le bromure de cyanogène fondu. On opère en tube scellé. La polymérisation débute peu après la dispersion du catalyseur. En maintenant la masse vers 70-80°, la transformation est totale au bout de 2 heures déjà. L'addition de 2 à 3 0/0 de sel d'aluminium suffit. Le rendement en bromure cyanurique sublimé atteint 45 0/0.

Les résultats ne sont pas sensiblement modifiés quand on remplace le chlorure d'aluminium par le bromure (12).

(9) BATTEGAY et ENOEL, *Loc. cit.*

(10) SCHOLL et NOERR, *Loc. cit.*

(11) OBERHAUSER, *Ber.*, 1927, 60, 1437.

(12) Nous avons examiné également l'action de ces catalyseurs sur la polymérisation du chlorure de cyanogène pur. La réaction se déclenche à la température ordinaire déjà. Le rendement au trimère est relativement faible. Il atteint environ 50 0/0. Sous leur action, la polyuérisa

Ce mode opératoire nous paraît être le plus rapide et le plus simple de préparation du bromure cyanurique.

L'ensemble de nos résultats nous fait admettre que le taux limite de la trimérisation du bromure de cyanogène se trouve au voisinage de 45 à 50 0/0.

Nos essais ayant tous été exécutés en tubes scellés, l'imperfection du rendement ne peut pas être expliquée par des pertes de matière au cours des manipulations. En fait, chaque sublimation s'accompagne de libération de brome et d'un abondant résidu brun foncé. En outre on isole toujours de petites quantités de tétrabromure de carbone.

Pour dresser un bilan de l'évolution du bromure de cyanogène au cours de sa polymérisation, nous avons effectué la sublimation dans un tube ouvert et parcouru par un courant de gaz carbonique. Le brome libéré est recueilli dans une solution alcaline et dosé argentométriquement après réduction.

Par pesée des produits séparés par la sublimation et dosage du brome cédé, on parvient aux valeurs suivantes : donnant une image assez complète de la réaction :

Bromure cyanurique.....	40-45 0/0
Brome libéré	10-11 —
Résidu non volatil.....	45-40 —
Tétrabromure de carbone.....	2-3 —
Non identifiable (matière collante)...	5-1 —

Le résidu non volatil présente encore une forte teneur en brome ; elle est inférieure à celle du trimère alors que celle en azote est plus élevée. Si on poursuit le chauffage vers 350 et 400°, il n'apparaît plus du tout de bromure cyanurique, mais bien une abondante libération de brome. Après soutirage de ces vapeurs, le résidu non volatil consiste en paracyanogène.

Ces observations démontrent que la polymérisation du bromure de cyanogène se fait inévitablement suivant deux schémas très différents qui sont : la cyclisation trimoléculaire et la formation de chaînes probablement fortement associées comme tend à le prouver l'insolubilité de cette dernière forme.

L'apparition du tétrabromure de carbone révèle l'existence de points fragiles dans ce polymère en chaîne. Sous l'action du brome libéré au cours de la sublimation il se produit une perbromuration de leurs atomes de carbone, accompagnée de dégagement d'azote moléculaire.

L'ensemble de ces résultats tend à démontrer que la polymérisation du chlorure de cyanogène se fait suivant un mécanisme plus simple que celui du bromure. La symétrie des formules attribuées à ces deux composés ne saurait le faire prévoir. Déjà dans l'apti-

tion est moins élégante que celle qui est catalysée par l'HCl gazeux agissant sur une solution étherée de CNCl où le rendement atteint sans difficulté 90 0/0. Par contre l'influence de la température est moins efficace que dans le cas du bromure de cyanogène. En tube scellé, la vapeur de ce composé ne présente pas de signes de polymérisation même après chauffage à 170° pendant 3 jours.

tude réactionnelle de leur halogène, il y a des anomalies dont l'interprétation ne deviendra possible qu'à partir du moment où la liaison du carbone à l'azote sera mieux connue du point de vue énergétique. Comme exemple, il n'est pas sans intérêt de comparer le comportement des halogéno-cyanures à l'égard du mercure.

Le chlorure présente une inertie complète même après plusieurs jours de chauffage à 170°. Le bromure par contre réagit en donnant du bromure mercurieux et du cyanure de mercure à la température de son point de fusion. L'iodure réagit à la température ordinaire déjà.

Après trimérisation, par suite de la diminution de l'énergie interne de la molécule, l'halogène du bromure est complètement inerte même par chauffage jusqu'à 300°.

Il en est de même avec les solutions d'iodure de sodium dans l'acétone où les chlorures et bromures cyanuriques ne libèrent pas d'iode, contrairement à ce que font les chlorures et bromure de cyanogène. Ils donnent lieu cependant à une réaction d'échange d'halogène les transformant peu à peu en iodure cyanurique.

Depuis les recherches classiques de A. Gautier et de Nef, on a souvent tenté d'interpréter l'aptitude réactionnelle des composés contenant la fonction nitrile en les considérant comme des mélanges de molécules à structure nitrilique et isonitrilique.

Aucune méthode physique n'a jusqu'à maintenant prouvé sérieusement l'existence de formes tautomères chez les halogéno-cyanures. Des preuves chimiques déduites de la structure de leurs dérivés ont été déjà proposées. Une des plus récentes est celle de M. Mandala et Izzara (13). Ils ont montré que par action des trois halogéno-cyanures sur l'acide azothydrique, l'obtention d'halogéno-tétrazol n'est possible qu'avec les iodure et bromure de cyanogène. Ces auteurs en déduisent que ces deux composés doivent avoir une structure nitrilique, alors que celle du chlorure devrait être différente. Ce résultat contredirait l'hypothèse de l'existence d'un mélange de formes tautomères ou tout au moins ne permettrait que d'assigner une très petite teneur à la forme nitrilique chez le chlorure de cyanogène.

Si l'on se propose d'esquisser le mécanisme de la polymérisation de ces composés, nous pensons pouvoir nous guider par les considérations suivantes :

Le chlorure de cyanogène qui se transforme en trimère avec un rendement très élevé (Catalyseur $\text{HCl} + \text{éther}$) n'entre en réaction qu'en ne mettant en jeu des molécules de même structure.

D'autre part, si l'on tient compte du fait que la fonction nitrile tend à former des cycles trimoléculaires par l'ouverture de sa triple liaison, l'action du catalyseur pourrait consister dans une modification de la symétrie des molécules de ce chlorure favorisant la structure nitrilique. Cette hypothèse permettrait de ramener la cause de la diminution du rendement sous l'action du chlorure

(13) MANDELA et IZZARA, *Atti. Congresso. Naz. Chim. pura et applicata*, 1938, 5, 2, 423.

d'aluminium à une action catalytique plus favorable à la structure iso-nitrilique.

Dans le cas du bromure de cyanogène, la symétrie moléculaire moyenne serait telle que des chances à peu près égales seraient offertes à la réalisation des deux types de polymérisation. Si l'on admet, pour la raison indiquée plus haut, que la trimérisation est en dépendance directe de la structure nitrilique, l'association en chaîne peut être envisagée comme étant une manifestation de la forme iso-nitrilique ou même de sa conjugaison avec des formes nitriliques.

Le dégagement de brome s'observant toujours au cours des manipulations aboutissant à l'isolement du bromure cyanurique pourrait s'expliquer par la faible stabilité de la liaison du brome à l'azote dans les molécules de structure isonitrilique engagées dans la chaîne.

Déjà dans la polymérisation par chauffage à 130°, il y a cession de brome. Nous avons également constaté sa présence dans les produits volatils émis à la température ordinaire lors de la décomposition spontanée d'un échantillon de bromure de cyanogène humide.

Malgré son caractère hypothétique, cette représentation rend assez bien compte des faits observés au cours de ces polymérisations. Mais, compte tenu de la règle expérimentale disant que la structure du produit dominant fourni par une réaction ne renseigne qu'imparfaitement sur celle des molécules génératrices, il est encore prématuré de tirer des conclusions quant à la disposition vraie des atomes chez les halogénocyanures.

(École Supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 79. — Sur les iridium-pyridino-trichloro-oxalates ; par M. Yaao INAMURA.

(8.12.1939.)

Etude des sels des types $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{PyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}$, et $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{PyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}$.
Ont été préparés les sels d'Ag, Rb, Cs, Tl et Ba du premier type et celui de K pour le second. L'ion $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{PyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ est très robuste.
On a aussi préparé $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cs}$.

Dans le but de préciser les configurations des isomères rouges et orangés des Iridium-III-dipyridino-tétrachlorures $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4]\text{M}$, Delépine (1) fit agir la pyridine sur l'iridium-III-tétrachloro-oxalate de potassium $[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}_3$; il obtint l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate de potassium $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}_2$, 1,5 OH_2 et non pas un iridium-III-dipyridino-tétrachlorure $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4]\text{K}$, comme il le dési-

(1) DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1917, 21, 158 ; *Ann. Chim.*, 1923, 19, 145.

rait. Il ne poussa pas plus avant l'étude du pyridino-trichloro-oxalate formé.

Nous sommes revenu sur ce composé et nous avons préparé les sels de Ag, Rb, Cs, Tl et Ba par des doubles décompositions appropriées. En oxydant les sels d'Ir-III, nous avons pu isoler quelques représentants d'iridium quadrivalent $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{PyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}$.

Nous aurions désiré préciser les cas d'isomérisie que la théorie laisse prévoir pour ce genre de complexes et les corps avoisinants, mais les événements actuels ne nous ont pas permis de pousser plus loin notre travail et nous nous bornons à donner les résultats acquis.

Iridium-III-pyridino-trichloro-oxalates $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}_2$.

Le point de départ a été pour la plupart d'entre eux le sel de potassium préparé selon les indications de Delépine : action à 100° de la pyridine sur l'iridium-III-tétrachloro oxalate de potassium de Duffour (2). On peut transformer l'iridium pyridino-trichloro-oxalate de potassium en sel d'argent qui sert à préparer les sels de rubidium et de césium par double décomposition ; le sel de potassium sert directement à préparer le sel de thallium et celui de baryum.

Le sel de Cs a été aussi préparé à partir de l'iridium-III-tétrachloro-oxalate de césium et de la pyridine, mais la réaction est moins rapide que dans le cas du sel de potassium ; après $3/4$ d'heure au bain-marie on récupère encore la moitié de sel non transformé.

Propriétés générales. — Les iridium-III-pyridino-tétrachlorures de K, Rb, Cs sont très solubles dans l'eau, avec une couleur rouge orangé, si les solutions sont concentrées ; jaune orangé, si la solution est diluée. Ils cristallisent très bien, les sels de K et Rb ayant une même couleur de bichromate, le sel de Cs ayant une teinte plus rouge. Le sel de baryum est en cristaux orangés brillants, nettement moins solubles que les sels alcalins. Les sels d'argent et de thallium sont jaunes, peu solubles dans l'eau froide, mais se dissolvent dans beaucoup d'eau chaude et cristallisent par refroidissement.

Nous avons tenté diverses réactions dans le but d'introduire une nouvelle molécule de pyridine ; alors qu'à 100° le chloro-iridite IrCl_6K_3 et l'iridium-III-pyridino-penta-chlorure de potassium se transforment en dipyridino-tétra-chlorures $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4]\text{K}$, il faut chauffer bien plus avec l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate. En 4 heures au bain-marie avec un excès de pyridine, il n'y a pas de changement visible ; on a donc opéré à 130° (autoclave) ; après $3/4$ d'heure la solution est devenue plus jaune et a fourni un sel de la composition attendue $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}$ (sel déjà mentionné par Delépine). A côté, se forment des dérivés accessoires. Si on chauffe plus longtemps, on passe à une poudre jaune soufre soluble dans l'alcool.

(2) A. DUFFOUR, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1913, 30, 190.

L'oxalate de potassium ne réagit pas à la température de 100°, si ce n'est pour donner un sel double qui semble $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$. Mais en employant l'autoclave on arrive à des poudres jaunes cristallisables dans l'eau alcoolisée que, malheureusement, nous n'avons pas pu étudier. Il semble y avoir deux isomères.

Le nitrite de potassium à 130° donne également une poudre jaune.

L'ammoniaque à 100°, pendant 8 heures, n'a pas semblé avoir réagi; les cristaux séparés étaient encore orangés, alors qu'un produit ammonio-pyridiné eût été probablement jaune. La potasse semble produire une attaque (on a obtenu des aiguilles jaunes).

Tous ces faits montrent que l'ion $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ jouit d'une robustesse remarquable. La présence des radicaux organiques, pyridine et ion oxalique, semble en être la cause. Toutefois, si on traite l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate de potassium par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, on passe assez facilement à l'iridium-pyridino-pentachlorure $[\text{IrPyCl}_5]\text{K}_2$, par suite du remplacement de C_3O_4 par Cl_2 . On s'en assure aisément par la coloration violette que donne le chlore, coloration qui passe dans l'alcool amylique lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, ainsi que l'a indiqué Delépine. Cela signifie, en somme, que l'acide $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{H}_2$ est moins stable que les sels et perd aisément de l'acide oxalique.

Enfin, l'eau de chlore a permis le passage aux iridium-IV-pyridino-trichloro-oxalates (voir plus loin).

Sels d'argent $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{AgK} + 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ag}_2$. — Duffour a préparé des iridium-III-tétrachloro-oxalates par double décomposition du sel d'argent avec des chlorures alcalins, le sel d'argent étant obtenu lui-même avec le sel de potassium et le nitrate d'argent. On pouvait penser obtenir ici un résultat analogue. En réalité, l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate de potassium agissant sans précautions spéciales, en milieu trop concentré, donne un sel potassico-argéhtique $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{AgK}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Il n'est pas rare que l'argent présente un certain isomorphisme avec le potassium. Delépine l'a remarqué avec le rhodium et l'iridium trioxalate de potassium (3) et Kranig avec le cobalt-III-trioxalate de potassium (4); mais en ajoutant davantage de nitrate d'argent, Delépine a observé un enrichissement du complexe en argent. Dans notre cas, on peut arriver au sel diargentique. Les deux sels se distinguent d'ailleurs par leur couleur, le sel argento-potassique étant orangé, le sel diargentique étant jaune. Le sel argento-potassique est hydraté; l'autre, anhydre.

Sel potassico-argéhtique. — On dissout 3 g. de sel potassique dans 60 cm³ d'eau et on ajoute 18 cm³ de nitrate d'argent décimormal. On obtient 1 g. de lamelles jaune orangé, solubles dans beaucoup d'eau bouillante.

Trouvé	Ir 20,4	Ag 16,3
Calculé	20,7	16,6 pour $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{AgK} + 2\text{H}_2\text{O}$.

(3) M. DELÉPINE, *Annales de Soc. esp.*, 1927, 27, 485.

(4) J. KRANIG, *Ann. Chim.* (10), 1929, 11, 44.

Sel diargentique $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ag}_2$. — On prend 1 g. du sel précédant qu'on délaye dans 500 cm³ d'eau chaude et on y ajoute 30 cm³ de nitrate d'argent décinormal; on obtient des cristaux jaunes qu'on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Récolte 0,95 g.

Ou bien à 0,3 g. de sel potassique dissous en 60 cm³ d'eau, on ajoute 12 cm³ de nitrate d'argent décinormal. Le lendemain, on a essoré le précipité jaune, on l'a délayé avec un litre d'eau et on y a ajouté encore 10 cm³ de nitrate d'argent décinormal. On a obtenu 0,23 g. de cristaux jaunes.

Trouvé	Ir 27,8	Cl 16,2	Ag 30,3
Calculé	28,3	15,6	31,6 pour $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ag}_2$

Sel de rubidium $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Rb}_2, 2 \text{OH}_2$. — Un g. de sel diargentique et 0,36 g. de chlorure de rubidium ont été mélangés avec 5 cm³ d'eau et chauffés au bain-marie. Il se forme du chlorure d'argent, tandis que l'eau se colore en orangé. Après filtration et concentration jusqu'à 2 cm³, on récolte des aiguilles brillantes orangées; on les essore, lave à l'alcool à 50°, à l'alcool et à l'éther. Obtenu 0,45 g. Les eaux-mères peuvent encore en fournir 0,15 g.

Trouvé	Ir 29,3	Cl vol. 5,95	Rb 24,9	OH ₂ 3,8 (1)
Calculé	28,7	5,27	25,4	3,7 pour sel hydraté

Sel de césium $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cs}_2, 2 \text{OH}_2$. — Dans la solution aqueuse de 0,5 g. de chlorure de césium, on a broyé 1 g. de sel diargentique et chauffé au bain-marie. Après séparation du chlorure d'argent, la solution filtrée a donné des cristaux orangés, un peu rouges.

Trouvé	Ir 25,2	Cl vol. 5,5	Ca 34,2
Calculé	25,1	4,6	34,6 pour sel hydraté.

Sel de thallium $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Tl}_2$. — Dans la solution de 1,5 g. du sel de potasssium en 5 cm³ d'eau, on verse 1,4 g. de nitrate de thallium dissous dans 5 cm³ d'eau chaude. Il se forme aussitôt des petits cristaux jaunes rectangulaires qu'on essore, lave à l'eau chaude, à l'alcool, puis à l'éther. L'eau-mère est pratiquement incolore.

Trouvé : Ir, 22,0; calculé : 22,05 pour sel anhydre.

Ce sel anhydre chauffé dégage des fumées blanches de chlorure thalleux qui colore la flamme en vert.

Sel de baryum $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ba}, 2 \text{OH}_2$. — Si on verse une solution de chlorure de baryum tiède dans une solution aqueuse du sel

(*) On a suivi la méthode d'analyse indiquée par DELÉPINE, *Ann. de Chim.* (9), 1917, 7, 283. Par Cl volatil, il faut entendre le chlore entraîné par l'hydrogène lorsqu'on chauffe la substance dans un courant de ce gaz; s'il y a un métal alcalin ou alcalino-terreux, une quantité correspondante de chlore reste fixée sur le métal. Par exemple, dans $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Rb}_2$, il n'y a qu'un atome de chlore sur trois qui est volatilisé, les deux autres restant sous forme de chlorure de rubidium; dans $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cs}_2$, il y aura deux atomes de Cl volatils et 2 de fixés sous forme de ClCs, etc.

d'iridium potassique, il se forme un sel qui, bien que nettement cristallisé, contient notablement de potassium; ici, l'isomorphisme ne saurait être invoqué.

Pour obtenir un sel exempt de potassium, il faut opérer en sens inverse. Dans la solution de 1 g. de chlorure de baryum en 10 cm³ d'eau, on ajoute une solution aqueuse du sel potassique. Il se dépose des cristaux de sel de baryum. Après 5 minutes, on essore, lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther.

Trouvé	Ir 31,0	Cl vol. 6,07	Ba 20,5
Calculé	30,1	5,50	21,5

Iridium-IV-pyridino-trichloro-oxalates.

Sel de potassium $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}$. — L'action du chlore qui permet de passer si aisément des iridium-III-hexachlorures $[\text{IrCl}_6]\text{M}_3$, des iridium-III-pyridino-pentachlorures $[\text{IrPyCl}_5]\text{M}_2$ et des dipyridino-pentachlorures, $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4]\text{M}$, aux dérivés de l'iridium quadrivalent $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]\text{M}_2$, $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{PyCl}_5]\text{M}$, $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Py}_2\text{Cl}_4$ devait, *a priori*, permettre de passer des iridium-III-pyridino-trichloro-oxalates aux iridium-IV-pyridino-trichloro-oxalates $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}$.

En réalité, la préparation des dérivés de l'iridium quadrivalent présente ici une grande difficulté. Lorsqu'on ajoute de l'eau de chlore dans la solution orangée du sel d'iridium-III la couleur vire au rouge bordeaux intense, mais cette coloration est instable; si on chauffe au bain-marie, elle devient à nouveau orangée par auto-réduction. Si, pour ne pas chauffer, on concentre sur le vide sulfurique, on obtient bien des cristaux foncés, mais impurs. On ne réussit à obtenir le sel d'iridium-IV, en aiguilles violettes, presque noires, d'éclat métallique, qu'en faisant barboter le chlore gazeux dans une solution concentrée du sel trivalent. On essore, lave très rapidement avec peu d'eau, puis d'alcool et d'éther et on sèche dans le vide.

Trouvé	Ir 33,6	Cl vol. 12,1	K 6,91
Calculé	35,6	13,1	7,20

Même solides, ces cristaux se décomposent si on les chauffe à l'étuve, en devenant jaunes. Si on opère en solution, en présence de chlorure de potassium, on récupère l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate, ainsi que cela a été vérifié par l'analyse.

Pour les sels de rubidium et de césium, on s'est contenté de vérifier sous le microscope que l'addition d'eau de chlore transforme les cristaux orangés en cristaux rouge violet foncé presque opaques, même sous une faible épaisseur. On voit ainsi les prismes des sels d'Ir^{III} se changer en aiguilles beaucoup plus étroites et plus longues. Avec le sel de Cs, on peut aussi employer l'acide nitrique concentré.

Les sels de thallium et d'argent ne semblent pas pouvoir se changer en dérivés de l'iridium quadrivalent; ces dérivés seraient encore plus instables que l'iridium-IV-hexachlorure d'argent.

Addition : Iridium-IV-tétrachloro-oxalates $[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}_2$.

Le travail précédent montre que si le passage des iridium-III-pyridino-trichloro-oxalates aux dérivés d'iridium-IV est difficile, on le réussit néanmoins; nous nous sommes demandé si le passage correspondant d'un iridium-III-tétrachloro-oxalate au dérivé d'iridium quadrivalent serait possible. Dans son travail, Duffour n'y fait pas allusion.

En réalité, nous n'avons bien réussi qu'avec le sel de césium parce qu'il est moins soluble et qu'on peut le faire cristalliser avant qu'il ne retourne à l'état irideux. Avec le chlore et le sel de potassium, on a bien un corps brun violet, très soluble dans l'eau: sa solution vire assez rapidement au jaune à froid et même très rapidement au bain-marie. Il serait donc difficile de l'isoler.

Pour obtenir le sel de césium d'Ir^{IV}, nous avons d'abord préparé celui d'Ir^{III}, non pas en passant par le sel d'argent et le chlorure de césium comme Duffour, mais en ajoutant un excès notable de chlorure de césium au produit de la réaction de l'oxalate de sodium (1.5 m.) sur le chloro-iridate de sodium $[\text{IrCl}_6]\text{Na}_3 + 6 \text{OH}_2$ (1 mol.), privé préalablement de la majeure partie du chlorure de sodium formé. A partir de 5,6 g. de chloro-iridate, on récolte, 7 g. d'iridium-III-tétrachloro-oxalate de césium. Même si comme le redoutait Duffour, il contenait un peu de sodium, celui-ci s'éliminerait lors de la transformation en dérivé iridi-césique peu soluble, le sel de sodium étant certainement très soluble.

Pour passer au sel d'Ir^{IV}, on dissout 1 g. d'iridium-III-tétrachloro-oxalate dans 25 cm³ d'eau et on ajoute 10 cm³ d'eau de chlore. La couleur fonce énormément: en concentrant la solution dans le vide sulfurique à froid, des cristaux de couleur rouge bordeaux se séparent. On les essore, lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Trouvé	Ir 28,3	Cl vol. 11,5	Cs 38,2
Calculé	38,1	10,3	38,6 pour $[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cs}_2$.

Ce sel repasse aussi très aisément à l'état irideux; dès que l'on chauffe sa solution rouge, la couleur vire au jaune.

(Laboratoire de Chimie organique du Collège de France.)

N° 80. — Contribution à l'étude des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium; par M. François PUCHE et M^{lle} M. L. JOSIEN.

(12.12.1939.)

La solubilité de la glucine dans le sulfate de glucinium et la cinétique de la dissolution conduisent à admettre l'existence d'un sulfate basique $\text{SO}_3, 2\text{GIO}$.

Historique.

Les solutions de glucine dans le sulfate de glucinium ont fait l'objet de nombreux travaux, aux résultats souvent contradictoires.

Atterberg (1), en 1873 admet l'existence de deux sulfates basiques, l'un soluble SO_4Gl , $\text{Gl}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, l'autre insoluble SO_4Gl , $5\text{Gl}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, précipité amorphe obtenu par ébullition de solutions concentrées de glucine; les formules proposées sont le résultat d'analyses faites soit sur la masse gommeuse obtenue en séchant à 100° les solutions d'hydrate dans le sulfate neutre, soit sur le précipité desséché également à 100° . L'année suivante, il croit pouvoir signaler les sulfates SO_3 , 2GlO , $3\text{H}_2\text{O}$; SO_3 , 3GlO , $4\text{H}_2\text{O}$; SO_3 , 8GlO , $9\text{H}_2\text{O}$; les sels basiques insolubles donnant d'ailleurs, par lavage prolongé à l'eau, un résidu d'hydrate glucique.

Des résultats analogues avaient été trouvés par Berzelius (2) en 1815 et 1816.

En 1904, Parsons (3) rejette les conclusions de Berzelius et Atterberg. La méthode utilisée consiste à dissoudre du carbonate de glucinium dans des solutions de sulfate neutre de concentration variable. Par dilution de solutions suffisamment basiques, Parsons obtient ultérieurement des précipités de sulfate basique. L'analyse donne des résultats très variables : dans les solutions, les rapports $\frac{\text{GlO}}{\text{SO}_3}$ en grammes varient entre 0,39 et 0,62 et l'auteur en conclut

que « les soi-disants sulfates basiques de glucinium n'existent pas comme composés chimiques définis et distincts mais sont en réalité des solutions solides du sulfate dans l'hydroxyde » ou des solutions plus ou moins saturées de glucine dans le sulfate neutre.

Britton (4), en 1925, au cours d'une étude électrométrique de la précipitation par la soude d'une solution de sulfate de glucinium, observe l'apparition du précipité pour une addition de 1,04 équivalent de soude. Au début de la précipitation, la solution correspond donc sensiblement à la formule SO_4Gl , $\text{Gl}(\text{OH})_2$. A ce moment la courbe électrométrique présente une inflexion marquée. L'auteur admet toutefois que « les solutions concentrées de sulfate de glucinium peuvent être rendues plus basiques, jusqu'à la valeur de deux molécules de $\text{Gl}(\text{OH})_2$ pour une molécule de SO_4Gl ». Il semble que cette dernière phrase, prise dans son sens littéral, conduit à admettre l'existence du sulfate basique SO_3 , 3GlO , bien que l'étude expérimentale n'y fasse aucune allusion.

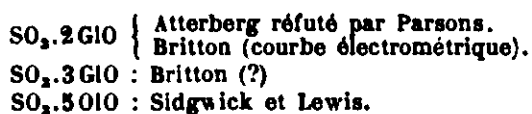
D'autre part, l'auteur ajoute : « que le sulfate basique existe ou non dans la solution comme composé chimique défini, il est probable que la solution est, en réalité, fortement colloïdale en dépit du fait que la solution soit claire et ne soit pas coagulée par les électrolytes ».

La même année, G. Marchal (5) étudie la décomposition thermique du sulfate de glucinium. La perte de poids du sulfate à 700° se fait en deux stades, de vitesses différentes. Le second stade, de vitesse environ deux fois moindre que le premier, commence pour une perte de poids de 60,9 0/0, ce qui correspond à un sulfate basique de composition SO_3 , 5GlO .

L'année suivante, en 1926, Sidgwick et Lewis (6) croient pouvoir conclure à l'existence en solution d'un sulfate basique de même composition. Ces auteurs étudient, à 25° , l'augmentation de solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine. Dans leurs

expériences, le glucinium est dosé soit à l'état de SO_4Gl , soit à l'état de GlO ; le sulfate étant obtenu par addition d'un excès d'acide sulfurique, suivie d'une évaporation à sec et la glucine pesée étant le résidu de la calcination du sulfate, dans un moufle. (Le mémoire n'indique ni la température, ni la durée de la calcination.) Les auteurs calculent ensuite le rapport moléculaire $\frac{\text{GlO}}{\text{SO}_4\text{Gl}}$ supplémentaire. Ce rapport varie entre 3,75 et 4,62, la valeur moyenne de 7 résultats étant 4,14. Sidgwick et Lewis en déduisent l'existence d'un sulfate basique $\text{SO}_3,5\text{GlO}$, sel de l'ion complexe $(\text{Gl}, 4\text{GlO})^{++}$.

En résumé, si l'on s'en tient aux résultats fondés sur des données analytiques précises et consignées dans les mémoires, l'on se trouve en présence de trois sulfates basiques solubles :



Ces résultats nous ont incités à reprendre l'étude systématique des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium; l'étude de la solubilité de la glucine, en fonction de la concentration du sulfate, nous a amenés à compléter les résultats ainsi obtenus par une étude cinétique.

PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES DE DOSAGES.

Le sulfate de glucinium a été préparé à partir de glucine qui contenait quelques traces de fer; quatre cristallisations successives nous fournirent un produit pur, ne donnant aucune coloration au sulfocyanure.

La glucine hydratée était précipitée à chaud de la solution de sulfate par un grand excès d'ammoniaque; le précipité d'abord lavé à l'eau bouillante chargé d'ammoniaque, était repris ensuite par de grandes quantités d'eau bouillante et soigneusement essoré. Dix à quinze lavages étaient nécessaires pour obtenir la disparition des réactions avec le chlorure de baryum et le réactif de Nessler. La glucine était enfin séchée à 140° et finement pulvérisée au mortier.

Les dosages de l'ion SO_4^{--} étaient faits sous forme de sulfate de baryum et les dosages de glucinium sous forme de GlO . La détermination analytique de GlO , outre la faible masse moléculaire du composé, est très délicate: la glucine précipitée par l'ammoniaque n'est pas pure et contient un excès d'ion SO_4^{--} , peut-être sous forme de sulfate basique. En effet, certains essais, cependant calcinés au moufle, nous ont donné, après dissolution dans l'acide nitrique, un louche au chlorure de baryum. La technique suivante nous a fourni des résultats satisfaisants: les solutions de sulfate basique sont additionnées d'acide nitrique et précipitées à l'ébullition par un grand excès d'ammoniaque. Les précipités sont lavés abondamment à l'eau bouillante, même après cessation de

précipité au chlorure de baryum dans les eaux de lavage. Après calcination au moufle, les résultats analytiques obtenus, dans ces conditions, sur des essais parallèles, se sont montrés d'une très bonne concordance : différence relative atteignant rarement 1 0/0.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

1° *Influence de la concentration.* — A la température du laboratoire (23°), des solutions de sulfate de glucinium de diverses concentrations sont additionnées d'un excès de glucine; après agitation, on dose dans le filtrat l'ion SO_4^{--} et la glucine. Le tableau suivant contient les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Numéro de l'essai	Durée		Concentration moléculaire en (SO_4)	Rapport moléculaire (GlO) (SO_3)
	d'agitation	de contact		
1	12	78	0,942	2,17
2	12	78	0,485	2,18
3	12	92	0,320	2,11
4	12	92	0,247	2,08
5	12	116	0,193	2,04
6	12	116	0,165	2,01
7	30	200	0,141	2,01
8	30	200	0,122	2,01
9	30	200	0,099	1,99 (7)

Remarque I. — Les résultats du tableau précédent semblent permettre déjà d'entrevoir l'existence en solution d'un sulfate basique $\text{SO}_3, 3\text{GlO}$. En effet, pour toutes les concentrations, nous trouvons pour le rapport $\frac{[\text{GlO}]}{[\text{SO}_3]}$ une valeur très voisine de 2.

Pour des concentrations en SO_4^{--} inférieures à 1/5 de molécule (essais 6 à 9), les solutions obtenues ne contiennent pas d'excès de glucine par rapport à $\text{SO}_3, 2\text{GlO}$. Pour des concentrations supérieures (essai 1 à 5), le rapport $\frac{[\text{GlO}]}{[\text{SO}_3]}$ est un peu plus grand que 2.

Notons d'ailleurs qu'un essai parallèle à l'essai n° 2 nous a donné une valeur de 2,13 au lieu de 2,18, légère différence que l'étude cinétique explique. Il semble que dans ces derniers cas, on a affaire à une dissolution supplémentaire de glucine dans le sulfate basique déjà formé, dissolution colloïdale ou non.

Remarque II. — Nos résultats diffèrent assez nettement de ceux de Parsons. En transformant en rapport moléculaire $\frac{[\text{GlO}]}{[\text{SO}_3]}$, les résultats consignés dans le mémoire de l'auteur, on trouve en effet sur 24 essais, 10 valeurs comprises entre 1,92 et 1,88, 8 entre 1,72 et 1,85, la plus petite valeur étant 1,24.

Parsons a utilisé du carbonate de glucinium au lieu de glucine, mais surtout il ne semble pas avoir atteint les limites de saturation.

Remarquons en effet, que les valeurs du rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$ pour les essais n° 7, 8, 9 n'ont été atteintes que lentement. Nous consignons dans le tableau suivant les différentes valeurs trouvées qui nous ont conduits à entreprendre l'étude cinétique de la réaction.

TABLEAU II.

Durée du contact.....	72 h.	99 h.	135 h.	200 h.
Essai n° 7.....	1,80	1,875	1,99	2,01
— 8.....	1,86	1,88	1,98	2,01
— 9.....	1,05	1,82	1,94	1,99

2° *Etude cinétique de la dissolution.* — Cette étude a été faite à la température moyenne du laboratoire (23°) et à 97° au bain-marie pour deux concentrations environ $\frac{M}{2}$ et $\frac{M}{8}$ (Essai 10 : 0,491 M — Essai 11 : 0,125 M — Essai 12 : 0,509 M — Essai 13 : 0,13 M). Les essais 10 et 12 ont été constitués par 100 cm³ d'une solution de sulfate de glucinium sensiblement moléculaire, 100 cm³ d'eau et 10 g. de glucine; les essais 11 et 13 par 50 cm³ de solution moléculaire, 350 cm³ d'eau et 5 g. de glucine. Pour les essais 10 et 11 faits à température ordinaire, l'agitation n'a été interrompue que pour permettre les prises d'essai. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III.

Numéro de l'essai	Durée d'agitation.....	1 h.	2 h.	3 h. 30	6 h. 30	10 h. 30	25 h.	34 h.
10	Rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$	1,32	1,46	1,64	1,84	1,93	2,01	2,13
11	Rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$	1,31	1,34	1,54	1,70	1,86	2,00	2,02

Concentration du n° 10 $\sim M/2$; du n° 11 $\sim M/8$. Température moyenne 23°

TABLEAU IV.

Numéro de l'essai	Durée de contact.....	0 h. 30	1 h. 30	2 h. 30	5 h. 30	9 h. 30	26 h.	34 h.	49 h.
12	Rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$	1,99	2,18	2,25	2,23	2,20	2,25	2,18	2,11
13	Rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$		1,91	2,11	2,12	1,99	2,06	1,99	

Concentration du n° 12 $\sim M/2$; du n° 13 $\sim M/8$ Température 97°

A la température ordinaire, les essais 10 et 11 montrent que la dissolution de la glucine présente un palier au moment où le rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$ atteint la valeur 2. Ces résultats confirment l'existence d'un sulfate basique soluble qui peut dissoudre ensuite lentement un excès de glucine. La fixité de la concentration moléculaire en SO_4^{--} est d'ailleurs remarquable; les différences maxima n'atteignent pas 1 0/0. Dans la solution

$\frac{M}{2}$: la vitesse de dissolution de la glucine est nettement plus grande et la longueur du palier plus petite.

A 97°, la forme des courbes correspondant aux essais 12 et 13 est particulière. La vitesse initiale de dissolution est très grande, on n'observe plus de palier; les quantités maxima dissoutes à température ordinaire sont dépassées, puis on assiste à une diminution régulière du rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$ qui semble tendre vers une valeur sensiblement égale à celle obtenue à 23°. L'excès de glucine dissoute semble donc se précipiter ensuite soit à l'état de glucine pure, soit à l'état de glucine adsorbant un peu de sulfate. En effet les résultats du tableau IV correspondant à 9 h. 30 de contact ont été obtenus par un dosage fait après une deuxième filtration de la prise d'essai, filtration opérée après 24 heures de repos à froid, et ils montrent une diminution du rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$ par rapport aux essais dosés immédiatement.

L'examen comparatif des résultats des essais 10 et 11, consignés dans le tableau III, montre d'autre part l'influence de la concentration sur la vitesse et la limite de dissolution. Pour la mettre davantage en évidence, nous avons entrepris une étude cinétique de la dissolution à la concentration de 2 M à la température moyenne de 23°. L'essai 14 a été constitué par 100 cm³ de solution à peu près bimoléculaire de sulfate de glucinium et 20 g. de glucine, soit un très grand excès.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau V.

TABLEAU V.

Durée de contact.....	1 h.	2 h. 15	6 h.	9 h.	21 h.	33 h.	48 h. 30	57 h.	74 h.	98 h.	164 h.
Rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$	1,52	1,60	1,75	1,88	2,06	2,18	2,21	2,32	2,27	2,25	2,18

Concentration : 2,08

Température moyenne : 23°

A concentration très élevée, le tableau précédent montre que la vitesse de dissolution est beaucoup plus grande qu'en solutions diluées mais, ici encore, quand le rapport $\frac{[SO_3]}{[GIO]}$ tend vers 2, la vitesse diminue. De plus, on observe le phénomène observé à 97° : après avoir atteint un maximum, le rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$ décroît régulièrement et semble tendre vers 2.

Conclusions. — L'ensemble de notre étude permet d'affirmer que le rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$ des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium tend habituellement vers la valeur 2. Cette valeur n'est atteinte qu'au bout de plusieurs jours si les solutions de sulfate sont diluées ou laissées en repos.

D'autre part, pour des solutions concentrées ou à température

élevée, cette valeur peut être légèrement dépassée. Il semble qu'on assiste alors à une dissolution supplémentaire de glucine dans le sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 2\text{GIO}$, excès de glucine susceptible d'ailleurs de se précipiter de nouveau ensuite.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ATTERBERG, *Bull. Soc. Chim.*, 1873, 19, 497; 1874, 21, 157.
- (2) BSHZELIUS, *J. Chem. Ph. Schweig.*, 1815, 15, 296. — *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, 1826, 8, 187.
- (3) PARSONS, *J. Am. Chem. Soc.* 1904, 26, 1433.
- (4) BRITTON, *Journ. of the Chem. Society*, 1925, 127, 2120.
- (5) MARCHAL, *J. Chim. Phys.* 1925, 22, 502.
- (6) SIDGWICK et LEWIS, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1926, 128, 1287.

Facultés Libres de Lille.

N° 81. — Etude sur la pyrogénéation des schistes bitumeux calcaires; par J. BARLOT.

(14.12.1939.)

La pyrogénéation des schistes bitumineux calcaires donne des résultats très différents selon les conditions expérimentales dans lesquelles on se place.

L'élimination préalable du carbonate de chaux diminue la quantité d'huile recueillie et augmente la proportion des phénols; un courant d'hydrogène produit les effets inverses. Les rendements en huile brute peuvent ainsi varier de 1,72 à 8,56 0/0.

Entre 550° et 850°, on observe un abondant dégagement de gaz renfermant un pourcentage élevé d'oxyde de carbone et d'hydrogène et facilement transformable en hydrocarbures liquides.

Introduction.

On sait que les roches dites bitumineuses, soumises à la pyrogénéation, donnent naissance à un mélange de gaz et de goudrons plus ou moins facilement condensables, et abandonnent un résidu minéral contenant une certaine quantité de carbone libre.

Les rendements sont très variables, selon les conditions expérimentales et il nous a paru intéressant de publier quelques résultats numériques particulièrement caractéristiques, en précisant exactement les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus.

Les observations faites permettent de comprendre pourquoi les résultats d'analyses de différents laboratoires peuvent ne pas concorder, et mettent en garde contre le rejet *à priori* de chiffres paraissant trop élevés ou trop faibles.

Composition chimique des roches examinées.

Les expériences décrites ci-après ont été faites avec des schistes bitumineux liasiques, appartenant à l'étage toarcien, et connus

aussi sous les noms de schistes à Possydomies et de schistes carton. Ces formations sont très développées dans l'Est et le Centre de la France, où elles constituent des bancs puissants, affleurant parfois sur des centaines d'hectares (1).

Nous avons décrit les particularités de leur structure dans différents mémoires (2); leur composition chimique n'est pas absolument constante, mais elle est en général comprise entre les limites suivantes :

Carbonate de chaux	35 à 45 0/0
Carbonate de magnésie	1 à 3
Silice totale.....	25 à 40
Oxyde de fer et alumine.....	13 à 18
Phosphate de chaux.....	0,5 à 1
Sulfate de chaux.....	0,5 à 2
Pyrite de fer.....	1,5 à 3
Éléments alcalins.....	traces à 0,5
Matière organique	13 à 27

La matière organique est très complexe; elle renferme de petites quantités de porphyrines (3).

Isolée à l'état de pureté, en appliquant les méthodes de séparation que nous avons décrites (4), et qui ont été depuis employées avec succès par différents auteurs (5), elle se présente sous la forme d'une poudre légère, dont la couleur varie du brun clair au brun très foncé. Cette poudre est pratiquement insoluble dans les solvants organiques usuels; chauffée, elle se décompose à partir de 225°-250° et laisse finalement, après combustion, un squelette carboné, en dégageant une odeur spéciale rappelant celle du caoutchouc brûlé.

L'analyse élémentaire ne permet pas de fixer une formule; il s'agit certainement d'un mélange de composés divers et non d'une substance définie. En général, les résultats numériques des analyses sont compris dans les limites suivantes :

Carbone.....	de 75 à 85 0/0
Hydrogène	de 7 à 0
Azote.....	de 0,5 à 3
Soufre.....	de 0,5 à 6
Oxygène	de 8 à 12

Méthodes de traitement et appareils employés.

La pyrogénéation a été réalisée à des températures différentes dans un four à tube horizontal chauffé électriquement, que nous avons construit pour traiter des charges d'environ 1.000 grammes et dont nous avons déjà donné la description (6). Ce dispositif nous paraît être celui qui permet le plus facilement de faire varier systématiquement les conditions expérimentales, tout en assurant une évacuation très rapide des produits dégagés.

Dans le circuit de condensation, on dispose un gros flacon à soude caustique, après les laveurs à tétraline, pour absorber l'hydrogène sulfuré et le gaz carbonique; les autres gaz sont recueillis dans un gazomètre à eau, avec les précautions habituelles.

Au cours des premières expériences, nous avons utilisé un petit tube axial en fer régulièrement perforé pour collecter les produits

de distillation, mais ce dispositif ne nous ayant pas paru constituer une amélioration a été supprimé par la suite. Il importe d'ailleurs de remarquer que les schistes liasiques n'ont aucune tendance à devenir plastiques aux températures auxquelles nous avons opéré; il n'en est pas de même avec certains autres échantillons.

Dans un premier groupe d'expériences nous avons étudié surtout les rendements en huile, sans dépasser 550°, température à laquelle le dégagement devient pratiquement nul.

Au delà de 550° et jusqu'à 850° environ, des quantités de gaz parfois considérables prennent naissance : cette réaction a fait l'objet d'une seconde série de déterminations.

Pyrogénéation à 550°. — Résultats numériques.

Les essais effectués sont groupés en trois catégories, A, B, C, conformément aux indications ci-après :

A. Schiste brut, concassé en fragments de 5 à 10 millimètres, sans séchage préalable, et pyrogéné sans courant de gaz étranger.

B. Même matière première, mais la pyrogénéation est faite dans un courant de gaz hydrogène ordinaire, réglé à la vitesse d'environ 15 litres à l'heure.

C. Le schiste employé a été préalablement débarassé complètement des substances solubles dans l'acide chlorhydrique à 40 0/0, par contact prolongé, à une température comprise entre 50 et 60°, puis lavé à fond, jusqu'à disparition de la réaction avec le nitrate d'argent et enfin séché à 105°.

Dans les trois cas, la température maxima dans l'intérieur du tube n'a pas dépassé 550°.

Le schiste utilisé a été prélevé dans une couche de faible teneur contenant 13,5 0/0 de matière organique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	A		B		C	
Poids des échantillons.....	1.000	g.	1.000	g.	1.000	g.
Humidité à 105°	30,0	g.	20,0	g.	0,8	g.
Huile directement condensée....	24,5	cm ³	31,9	cm ³	13,0	cm ³
Huile des laveurs.....	3,5	cm ³	3,7	cm ³	4,2	cm ³
Huile brute totale.....	28,0	cm ³	35,6	cm ³	17,2	cm ³
Gaz non condensés	36,0	g.	28,0	g.	46,0	g.
Soufre récupéré (H ₂ S).....	6,76	g.	8,57	g.	6,79	g.
Eau de constitution.....	30,0	g.	29,6	g.	28,0	g.

L'examen des chiffres trouvés montre que si la quantité totale des produits engendrés par la pyrogénéation, huile, gaz et eau, est à peu près constante, le pourcentage d'huile peut varier du simple au double, avec les conditions de traitement.

De plus, les huiles brutes recueillies sont nettement différentes dans les trois cas, ainsi qu'il ressort de la comparaison des caractéristiques suivantes :

	A	B	C
Densité à 15°.....	0,861	0,903	0,865
Phénols (solubles NaOH 20 0/0) .	1,20 0/0	0,35 0/0	7,1 0/0

Le plus faible rendement en huile est donné par le schiste débarrassé des carbonates de calcium et de magnésium ; il est compensé par un dégagement de gaz considérable.

En plus de l'influence nettement favorable des carbonates sur la quantité d'huile obtenue, on voit que l'utilisation d'un courant d'hydrogène améliore à la fois le rendement global et la qualité de l'huile.

Pyrogénéation à 850°. — Résultats numériques.

Le résidu du traitement à 550° est constitué par des fragments noirs, ayant conservé leur forme primitive. C'est un mélange intime de matière minérale et de carbone, celui-ci étant présent à dose variable, mais en général voisine de 3 0/0. On pouvait se demander si une telle matière, renfermant une quantité notable de carbonate de chaux était épuisée et si la formation d'oxyde de carbone ne pouvait être envisagée par réaction du carbone sur le carbonate. On sait en effet que par chauffage d'un mélange intime de carbonate de chaux et de charbon, on obtient, dès 650°, une décomposition complète du carbonate avec dégagement d'un mélange gazeux renfermant 78 0/0 d'oxyde de carbone.

Le carbonate de chaux n'étant pas ici à l'état pur, mais allié à une forte proportion de silicates, la température nécessaire à la réduction doit être un peu plus élevée, tout en restant inférieure au seuil normal de décomposition.

L'expérience montre qu'au-dessous de 850° le carbonate de chaux est complètement détruit, en même temps qu'il se dégage de grandes quantités d'oxyde de carbone.

De nouveaux essais ont donc été faits, en conservant le même dispositif, mais en élevant la température à 850°. Les gaz formés ont été soigneusement recueillis et analysés. Ils sont constitués par un mélange renfermant de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'hydrogène, des hydrocarbures, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac.

Les nombres trouvés sont groupés dans le tableau ci-dessous ; les dénominations A et C se rapportent aux mêmes échantillons que pour les essais à 550° ; les volumes sont indiqués pour une pression de 760 mm., à la température de 15°.

	A		C	
Poids des échantillons.....	1.000	g.	1.000	g.
Volume total de gaz (NH ₃ déduit)	134,14	litres	41,00	litres
Poids du litre de gaz.....	1,15	g.	1,23	g.
Volume d'oxyde de carbone.....	46,62	litres	5,43	litres
Volume d'hydrogène.....	38,47	—	5,14	—
Volume de gaz carbonique.....	39,14	—	2,52	—
Volume d'hydrogène sulfuré.....	4,65	—	4,73	—
Volume d'hydrocarbures.....	5,26	—	25,70	—

Après épuration et fixation du gaz carbonique et de l'hydrogène sulfuré, il reste, dans chacun des deux cas, un volume gazeux ayant les caractéristiques suivantes :

	A		C	
Volume total..	90,35	litres	34,35	litres
Oxyde de carbone.....	51,6	0/0	10,0	0/0
Hydrogène.....	42,6		14,9	0/0
Hydrocarbures.....	5,8		75,1	0/0

Le gaz obtenu à partir de l'échantillon A a presque la composition théorique du gaz à l'eau ; il se prête facilement à la fabrication d'hydrocarbures liquides avec un bon rendement ; on peut aussi l'utiliser pour d'autres synthèses, ou directement, ou comme source d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Le gaz produit par le schiste débarrassé de son calcaire est pauvre en oxyde de carbone et en hydrogène, mais remarquablement riche en hydrocarbures, ce qui est normal étant donné le faible rendement en huile. Actuellement ceci ne paraît pas présenter d'intérêt au point de vue industriel.

Conclusions.

Le rendement d'une pyrogénéation à 850° s'établit donc comme suit, à partir d'un schiste pauvre, renfermant 13,5 0/0 de matière organique, pour une tonne on obtient :

28 litres d'huile brute (d : 0,861) 90 m³ de gaz à 51,8 0/0 de CO 6,76 kg. de soufre.

La densité de ce schiste étant d'environ 2,2, les résultats rapportés au mètre cube sont les suivants :

61,6 litres d'huile brute (d : 0,861) 198 m³ de gaz à 51,8 0/0 de CO 14,8 kg. de soufre.

La pyrogénéation en présence d'un courant de gaz hydrogène jusqu'à 550°, puis sans gaz étranger jusqu'à 850°, permet de recueillir, pour une tonne :

35,6 litres d'huile brute (d : 0,903) 70 m³ de gaz à 50 0/0 env. de CO 8,57 kg. de soufre.

pour un mètre cube :

78,3 litres d'huile brute (d : 0,903) 154 m³ de gaz à 50 0/0 env. de CO 18,8 kg. de soufre.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) BARLOT, Essai sur les roches bitumineuses de la région du Jura. Congrès international des Mines, Paris, 1935.

(2) BARLOT et G. HRADIL, Nouvelles recherches sur la constitution chimique des schistes bitumineux. 14^e Congrès de Chimie Industrielle, Paris, 1934. — BARLOT, Les constituants chimiques des schistes bitumineux. 67^e Congrès des Sociétés Savantes, Paris, 1934.

(3) A. TRIBBS, *Lieb. Ann. Chem.*, 1934, **42**, 510; *Z. angew. Chem.*, 1936, **38**, 682.

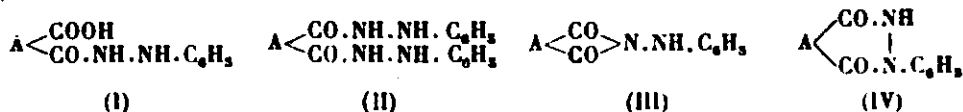
(4 et 6) BARLOT, Essai sur une méthode standard et un nouvel appareil pour l'analyse des pyroschistes et des lignites. 2^e Congrès mondial du Pétrole, Paris, 1937.

(5) DOWN A. L., L'analyse du kérogène des schistes à huile. — *J. Inst. Petroleum*, 1939, **25**, N^o 186, 230-237.

N° 82. — Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des phénylhydrazides de quelques diacides ;
par M^{lle} D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS.

(18.12.1939.)

L'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des phénylhydrazides des diacides qui peuvent présenter les différents types de structure :

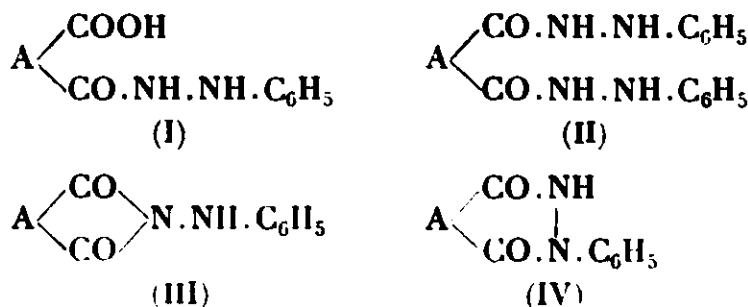


a permis d'étendre aux cas des diacides les observations qui avaient été faites lors de l'étude spectrale des phénylhydrazides des monoacides, à savoir que : les composés de structure I, II, et III possèdent des courbes d'absorption analogues à celle de l'aniline, le composé de structure IV ayant une courbe d'absorption semblable à celle d'une anilide (forme de la courbe). Dans tous ces cas, il faut tenir compte de la nature du diacide considéré et pour III et IV de l'influence de la cyclisation.

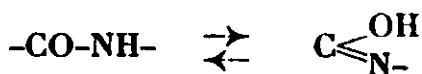
Au cours de nos recherches sur les phénylhydrazides des monoacides (1), nous avons constaté que les β -acidylphénylhydrazines possédaient des spectres d'absorption ultra-violet presque identiques présentant une grande analogie avec celui de l'aniline tandis que les spectres d'absorption des phénylhydrazines α et α - β acidylées étaient semblables (forme des bandes) à ceux des anilides (voir *fig. 1*), au moins dans le cas où l'acidyle ne possédait pas d'absorption propre dans le domaine d'absorption de la phénylhydrazine.

Nous avons étendu ces recherches aux phénylhydrazides des diacides. Cette étude était d'autant plus intéressante que ces diacides forment avec la phénylhydrazine des combinaisons de types différents dont il n'est pas aisé de déterminer la structure à l'aide de moyens chimiques.

Par exemple, un diacide de la forme $\text{A} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ (A étant un radical gras ou C_6H_4 <) peut donner, par condensation avec la phénylhydrazine, des composés des types suivants :



Aux formules I, II et IV contenant le groupe CO.NH il faut ajouter celles qui proviennent des précédentes par déplacement des doubles liaisons suivant le schéma :



Remarque. — Les produits d'addition des diacides avec la phénylhydrazine, qui sont, comme dans le cas des monoacides, difficiles à obtenir à l'état optiquement pur, feront l'objet d'une étude ultérieure.

D'après ce qui précède, il devait être possible de déterminer la structure des phénylhydrazides des diacides d'après leurs spectres d'absorption ultra-violets. Ainsi l'absorption des phénylhydrazides du type II doit correspondre à celle d'une β -acidylphénylhydrazine (analogue à celle de l'aniline) étudiée en concentration double; de même, un composé de structure III doit avoir une courbe d'absorption analogue à celle d'une β -acidylphénylhydrazine et un composé de formule IV doit posséder un spectre d'absorption semblable à une α,β -diacidylphénylhydrazine (*). Dans ces deux derniers cas il faut tenir compte, d'une part, de l'influence de la cyclisation qui peut provoquer dans certains cas un déplacement de la courbe d'absorption et, d'autre part, de la nature du radical A.

Enfin, les substances possédant une structure du type I ne se différenciant d'une β -phénylhydrazide que par la présence, dans la molécule, du groupe COOH rentrent dans les catégories étudiées précédemment (1) et possèdent par suite le spectre d'absorption d'une β -acidylphénylhydrazine.

L'étude spectrale qui fait l'objet de ce travail nous a permis de constater que toutes ces prévisions se vérifiaient expérimentalement.

L'identité des spectres d'absorption des phénylhydrazides des acides crotonique et benzoïque (1) nous ayant montré que la liaison éthylénique de l'acide crotonique et l'une des doubles liaisons du noyau du groupe benzoyle avaient sensiblement la même influence sur l'absorption de ces substances dans l'ultra-violet moyen, nous avons recherché si le même phénomène existait dans le cas des phénylhydrazides de même type des acides maléique et phtalique. Mais les phénylhydrazides de l'anhydride phtalique présentant des particularités intéressantes, cette étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

Dans le cas de la dl- β,β' -phénylhydrazide de l'acide malonique on peut remarquer un élargissement important de la deuxième bande d'absorption dont le maximum se trouve vers 2350 Å. Ceci peut être attribué à l'influence mutuelle qui s'exerce entre les deux groupes phénylhydrazides qui dans cette molécule ne sont séparés que par un CH₂.

Nous avons préparé la di- β,β' -phénylhydrazide de l'acide oxa-

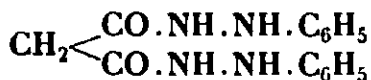
(*) Bien entendu ceci suppose que le radical A ne possède pas dans l'ultra-violet moyen une absorption propre située dans la région spectrale d'absorption de la phénylhydrazine.

lique, substance dans laquelle les deux groupes phénylhydrazides sont liés directement ; dans ce cas l'influence mutuelle s'exerçant entre ces deux chromophores complexes aurait dû être beaucoup plus grande que pour la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique et par suite la déformation de la courbe d'absorption plus accentuée. Mais, étant donnée l'insolubilité complète de ce produit dans l'alcool, nous n'avons pu mesurer son spectre d'absorption.

Pour la β . β -maléinylphénylhydrazine, nous avons constaté que le spectre d'absorption de cette substance était constitué, comme celui des β -acidylphénylhydrazines, de deux bandes principales, mais celles-ci sont plus larges et se trouvent situées plus près du visible (*fig.* III).

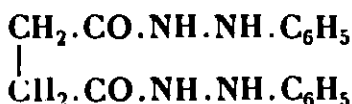
Au cours de ce travail nous avons étudié les spectres d'absorption des composés suivants :

di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique



β . β -malonylphénylhydrazine $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{N.NH.C}_6\text{H}_5$

di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide succinique



α . β -succinylphénylhydrazine $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CO.NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2.\text{CO.N.C}_6\text{H}_5 \end{array}$

β . β -maléinylphénylhydrazine $\begin{array}{c} \text{CH.CO} \\ | \quad | \\ \text{CH.CO} \end{array} \text{N.NH.C}_6\text{H}_5$

L'étude spectrale de ces composés nous a permis de vérifier les prévisions que nous avons faites en nous basant sur les résultats obtenus antérieurement lors de recherches sur l'absorption des phénylhydrazides des monoacides. Ainsi nous avons constaté que les di- β . β' -phénylhydrazides présentent une absorption analogue à celle d'une β -acidylphénylhydrazine en concentration double, en tenant compte toutefois de l'influence mutuelle qui peut s'exercer entre les deux chromophores complexes phénylhydrazides lorsque ceux-ci sont très proches.

Les β . β -phénylhydrazides possèdent une courbe d'absorption semblable à celle d'une β -acidylphénylhydrazine et les α . β -phénylhydrazides une courbe d'absorption analogue à celle d'une α . β -diacidylphénylhydrazine, compte tenu, d'une part, de l'influence de la cyclisation qui peut provoquer dans certains cas un déplacement de la courbe d'absorption et, d'autre part, de la nature du diacide considéré.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de N/100, N/1.000, N/10.000.

Dans certains cas, par suite de la faible solubilité des produits, seules les plus grandes dilutions ont pu être réalisées. Enfin dans le cas de la di- β,β' -phénylhydrazide de l'acide oxalique, l'insolubilité de ce produit dans l'alcool (insoluble à N/10.000 à l'ébullition) ne nous a pas permis de déterminer son spectre d'absorption ultra-violet.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et, en abscisses,

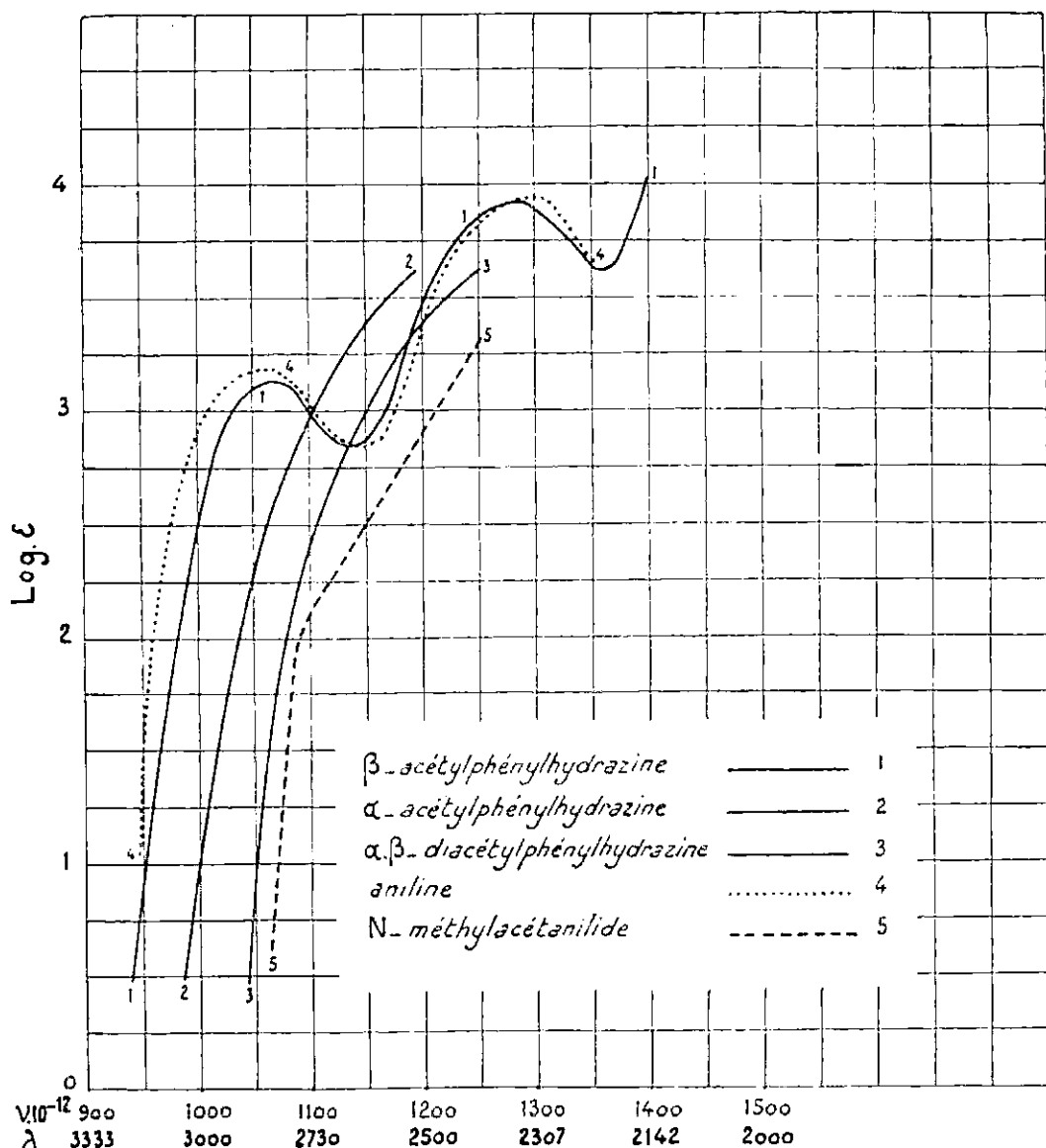


Fig. 1

les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

β . β -Acidylphénylhydrazines et di- β . β' -phénylhydrazides. — Sur la figure II nous avons tracé les courbes d'absorption de la β . β -malonylphénylhydrazine (courbe 1) de la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique (courbe 2) et de la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide succinique (courbe 3). Sur cette même figure nous avons également représenté la courbe de la β -acétylphénylhydrazine en concentration simple (courbe 4) et en concentration double (courbe 5).

Nous pouvons constater que toutes ces substances possèdent des courbes d'absorption semblables à celle de l'aniline (fig. I, courbe 4) sauf la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique où, par suite de la proximité des deux chromophores complexes phénylhydrazides, on observe une déformation de la courbe d'absorption : élargissement important de la 2^e bande dont le maximum se

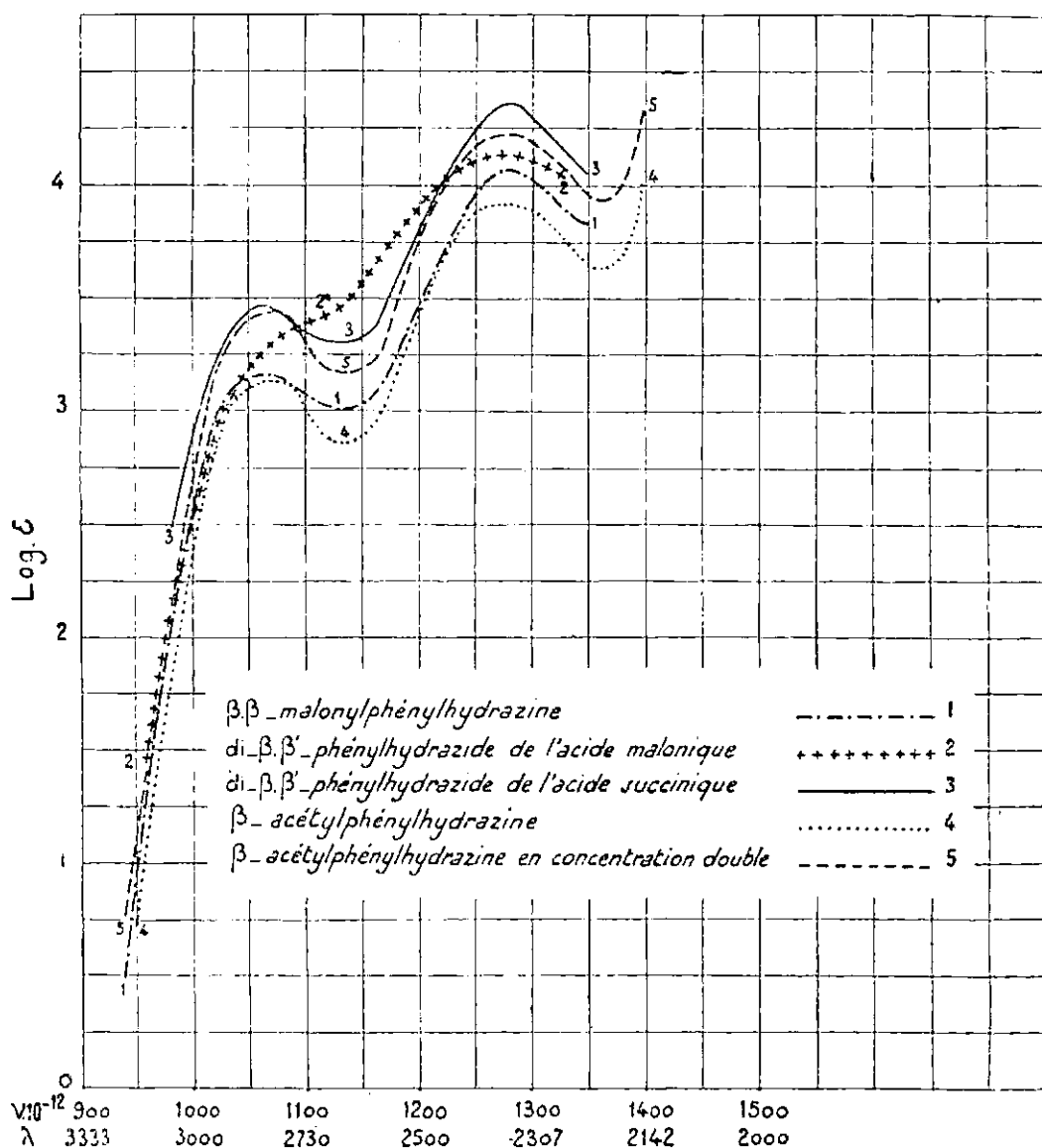


Fig. 2

trouve vers 2350 Å. De plus, il y a presque identité entre la courbe d'absorption de la di- β,β' -phénylhydrazide de l'acide succinique (*fig. II*, courbe 3) et celle de la β -acétylphénylhydrazine en concentration double (*fig. II*, courbe 5) du fait que le premier produit possède deux fois le groupe β -acétylphénylhydrazine.

D'autre part la courbe de la β,β -maléinylphénylhydrazine (courbe 1) est sensiblement identique à celle de la β -acétylphénylhydrazine (courbe 4).

Sur la figure III nous avons tracé la courbe de la β,β -maléinylphénylhydrazine (courbe 1) et celle de la β -acétylphénylhydrazine (courbe 2).

On constate que ces courbes possèdent chacune deux bandes principales, mais dans le cas de la β,β maléinylphénylhydrazine on note un élargissement considérable des bandes d'absorption avec un déplacement très important de la courbe vers le visible ; ceci peut se comprendre par l'analogie de structure existant entre

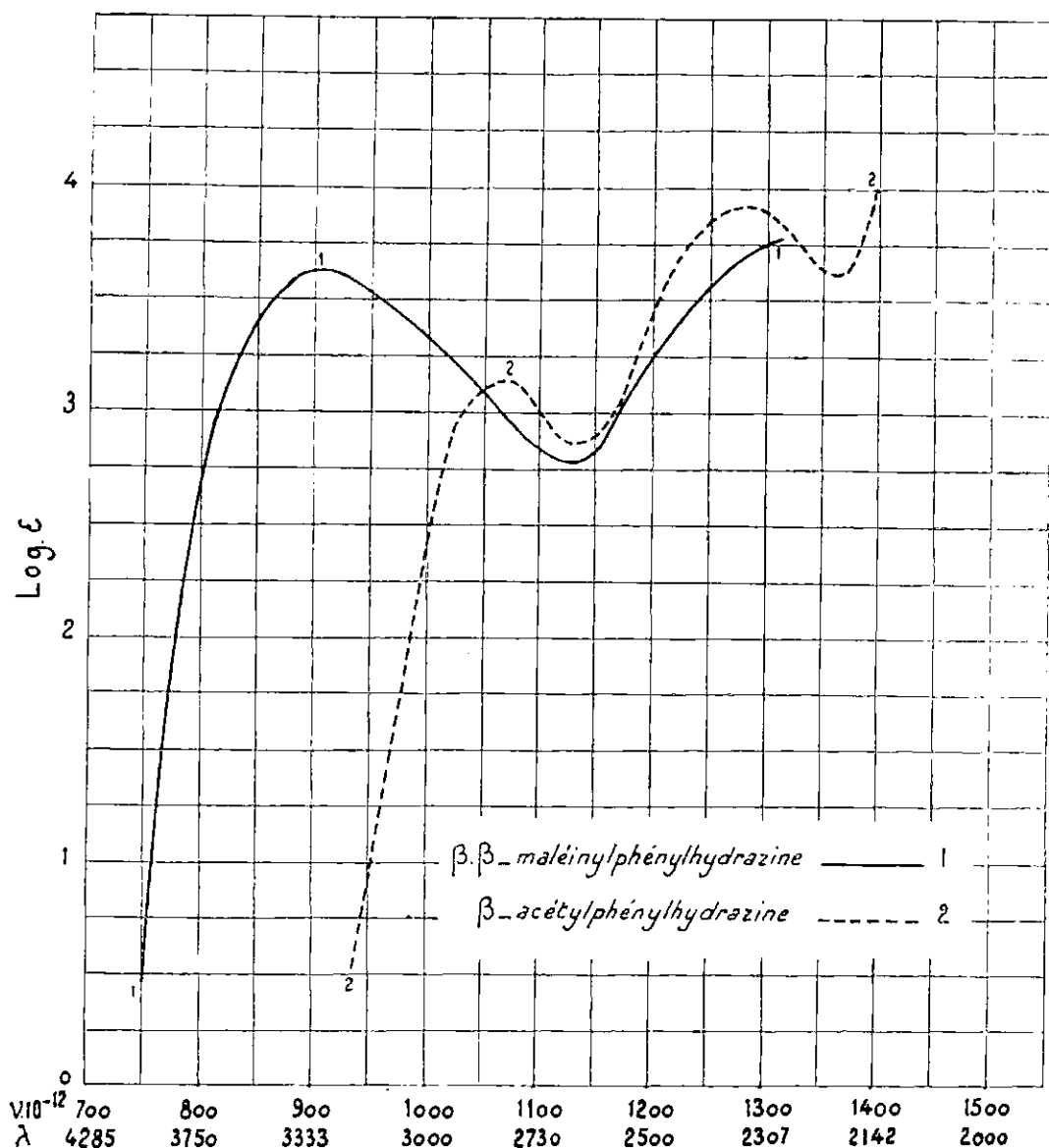


Fig. 3

la β , β -maléinylphénylhydrazine et la β -crotonoylphénylhydrazine, ces deux composés possédant une double liaison en conjugaison avec le groupe phénylhydrazide ce qui entraîne une augmentation importante de l'absorption (élargissement des bandes d'absorption et déplacement de la courbe vers le visible).

α , β -Acidylphénylhydrazines. — Sur la figure IV est tracée la courbe de la α , β -succinylphénylhydrazine (courbe 1). Nous avons également représenté sur cette figure la courbe de la α , β -diacétylphénylhydrazine.

Nous pouvons remarquer que la α , β -succinylphénylhydrazine possède une courbe d'absorption de forme identique à celle de la α , β -diacétylphénylhydrazine, mais la première se trouve placée beaucoup plus près du visible. Ce déplacement correspond au fait que dans le cas de la α , β -succinylphénylhydrazine, les deux restes acidyles sont soudés entre eux avec formation d'un cycle ; dans

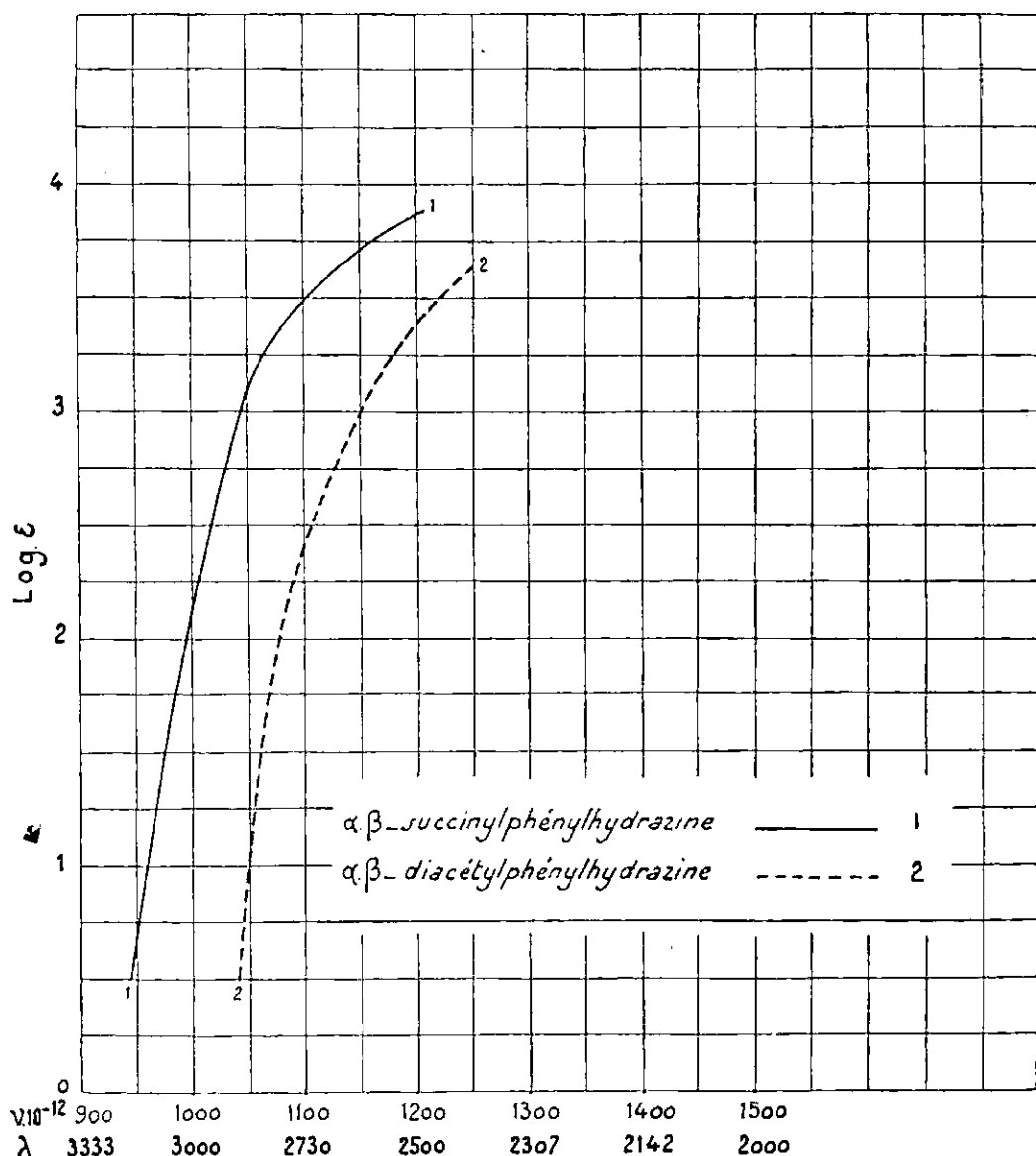


Fig. 4

cet exemple on voit nettement l'influence de la cyclisation sur le spectre d'absorption.

II. — Préparation et purification des substances.

Di- β,β' -phénylhydrazide de l'acide malonique P. F. instantané 202°. — Nous avons obtenu cette substance suivant Asher (2) en introduisant goutte à goutte 2 g. de chlorure de malonyle dans 4,6 g. de phénylhydrazine en solution dans l'éther.

Ce composé qui est à peu près insoluble dans l'éther a été purifié par des cristallisations dans une solution hydroalcoolique à 50 0/0.

β,β -Malonylphénylhydrazine. P. F. 128°. — En essayant de préparer la monophénylhydrazide de l'acide malonique par la méthode classique de Fischer et Passmore (3) (chauffage pendant 2 heures au bain-marie d'une partie d'acide malonique avec trois parties de phénylhydrazine en solution dans l'acide acétique dilué) nous n'avons pas obtenu la monophénylhydrazide mais la β,β -malonylphénylhydrazine que ces mêmes auteurs obtenaient en chauffant vers 200° la monophénylhydrazide de l'acide malonique. On peut remarquer ainsi la facilité avec laquelle se forme la β,β -malonylphénylhydrazine.

Cette substance, qui est extrêmement soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther, a été purifiée par dissolution dans de l'éther additoné d'une *très faible* quantité d'alcool et addition ultérieure, à cette solution, d'éther de pétrole ; on obtient ainsi de merveilleux cristaux présentant l'aspect de lamelles irisées.

Di- β,β -phénylhydrazide de l'acide succinique. P. F. 217°. — Ce produit a été préparé par la méthode classique de Fischer et Passmore (3) en chauffant au bain-marie durant 3 ou 4 heures l'acide succinique en solution aqueuse à 10 0/0 avec un grand excès de phénylhydrazine en solution dans l'acide acétique à 50 0/0.

Nous avons également obtenu cette substance par action du chlorure de succinyle (1 mol.) sur la phénylhydrazine (2 mol.) en solution étherée (4).

La di- β,β' -phénylhydrazide de l'acide succinique qui est très peu soluble dans l'alcool a été obtenue sous forme de belles écailles incolores par des cristallisations fractionnées dans l'alcool.

Le chlorure de succinyle a été préparé en chauffant, vers 130°, pendant 24 heures, 1/2 molécule d'acide succinique desséché avec 1 molécule de PCl_5 . P. Eb. : 103° sous 35 mm. (rendement 55 0/0) (5).

Remarquons que des essais faits pour obtenir ce chlorure de succinyle par action du chlorure de thionyle sur l'acide succinique n'ont pas été satisfaisants.

α,β -Succinylphénylhydrazine. P. F. 196°. — Cette substance a été obtenue par action du chlorure de succinyle (1 mol. 1/10) sur le chlorhydrate de phénylhydrazine (1 mol.) desséché et pulvérisé, au sein du benzène anhydre (6).

A la température ordinaire il n'y a aucune réaction ; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz chlorhydrique.

La substance qui cristallise au sein du mélange est essorée et purifiée par des cristallisations dans l'alcool puis dans l'eau. Un traitement de sa solution aqueuse par du noir animal a permis de l'obtenir tout à fait incolore.

β . β -Maléinylphénylhydrazine. P. F. instantané 258°. — Ce produit a été préparé avec un très bon rendement par action d'une molécule de phénylhydrazine sur une molécule d'anhydride maléique. Après avoir ajouté un mélange de xylène et de benzène anhydres on chauffe environ 1/2 heure au bain-marie. Le solvant est ensuite décanté et le produit qui se prend en une masse visqueuse est lavé avec du chloroforme puis il est traité par de l'éther à l'ébullition, solvant dans lequel il est insoluble.

Après dissolution dans l'alcool, la phénylhydrazide de l'anhydride maléique est obtenue sous forme de cristaux que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans de l'alcool suivies de lavages à l'éther.

Contrairement à ce qui a été dit dans la littérature, ce produit a été obtenu facilement cristallisé et très pur.

Remarquons que cette même substance a été obtenue par Hötte (7) avec un très mauvais rendement, en chauffant vers 140-150° des quantités équimoléculaires d'anhydride maléique et de phénylhydrazine. De plus, cet auteur signale des difficultés pour la purification de ce composé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. BIQUARD, et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1599.
- (2) ASHER, *Ber.*, 1897, 30, 1024.
- (3) FISCHER et PASSMORE, *Ber.*, 1889, 22, 2724.
- (4) FREUND et GOLDSMITH, *Ber.*, 1888, 21, 2462.
- (5) VORLANDER, *Lieb. Ann.*, 1894, 280, 183.
- (6) MICHAELIS et HERMENS, *Ber.*, 1893, 26, 675.
- (7) HÖTTE, *J. prakt. Chem.*, 1887, 35, 295.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

N° 83. — Note de laboratoire.

**Sur un modèle de pile étalon Weston "transportable" ;
par Georges CARPÉNI.**

(28.12.1939.)

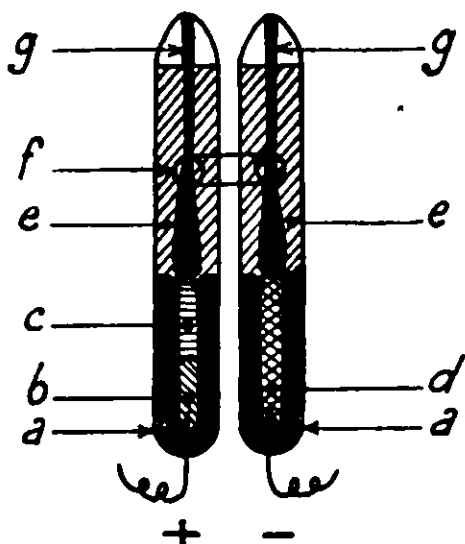
Les qualités remarquables de reproductibilité et de stabilité des étalons Weston ont rendu l'emploi de cette pile tout à fait général.

Comme pour les électrodes auxiliaires au calomel, la stabilité est pour un Weston, de plus grande importance que sa reproductibilité, à condition toutefois que la valeur de la force électromotrice soit très voisine des valeurs des tables de constantes et connue avec précision. Pour cela il est nécessaire de comparer soigneusement l'élément en vue à un autre élément Weston, ce

dernier étant préparé dans les conditions très rigoureuses permettant l'adoption, en toute confiance, des valeurs des tables (1).

A l'encontre de ce qui se passe pour une électrode au calomel, la résistance intérieure d'un Weston n'a presque jamais besoin d'être très faible (2). D'autre part, lors des mesures, l'élément Weston est, dans un montage bien étudié, toujours à l'abri des erreurs de manipulation l'exposant à un débit notable (3). Pour ces raisons les surfaces sensibles ($\text{Hg} \cdot \text{SO}_4\text{Hg}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Cd}$ et amalgame $\text{Cd} \cdot \text{SO}_4\text{Cd}$) n'ont pas besoin d'être très larges. La construction d'un élément Weston « transportable » peut ainsi s'inspirer des mêmes directives que celles précédemment exposées pour l'électrode au calomel type « saturé-transportable, à grande résistance intérieure » (4).

Le schéma ci-joint se suffit presque à lui-même. Un modèle du type « normal », c'est-à-dire « saturé à toutes températures », réalisé (5) d'après un schéma semblable à celui de la figure, a supporté de très brusques secousses sans aucun inconvénient. Sa force électromotrice suivie en fonction du temps, par des comparaisons fréquentes avec un autre étalon très précis ($E = 1,0183 \text{ v. à } 20^\circ$),



- a. Capillaires avec fils de Pt soudés.
 - b. Mercure.
 - c. SO_4Hg_2 .
 - d. Amalgame Cd.
 - e. Solution et cristaux de $\text{SO}_4\text{Cd} \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.
 - f. Tube de communication.
 - g. Tiges de verre fermant les capillaires.
- (Echelle : environ 3/4 grandeur naturelle).

(1) Pour plus de sûreté on en fabrique et compare, en général, plusieurs éléments à la fois.

(2) Une grande résistance intérieure préserve d'ailleurs contre les risques de polarisation.

(3) Bien qu'au repos la polarisation, résultant d'un court-circuit éventuel, disparaisse en général plus ou moins vite, cette cause d'erreur doit cependant être évitée.

(4) Ce *Bulletin*, p.

(5) Constructeur : Ch. Amale, Paris (5°).

montre une stabilité remarquable, malgré les agitations subies périodiquement ($E' = 1,0186$ v. à 20°). La construction, d'après le même schéma, d'un élément du type « saturé à 4° » est naturellement aussi aisée.

À noter enfin que jusqu'à présent pour rendre un élément Weston transportable, on a toujours utilisé des matériaux étrangers tels que gaze, bouchons en liège, tampons en coton, fibre, etc. La construction de l'élément présenté ne nécessite aucun de ces auxiliaires : en dehors des produits chimiques qui rentrent dans sa formule, la pile Weston préconisée est entièrement en verre, d'où une sécurité de fonctionnement accrue.

N° 84. — Note de Laboratoire. Sur deux formes nouvelles d'électrodes au calomei du type « saturé et transportable » : à grande et à faible résistance intérieure; par Georges CARPÉNI.

(28.12.1939.)

Par suite de ses avantages pratiques réels, l'emploi de l'électrode auxiliaire au calomei du type « saturé » est actuellement presque général, aussi bien dans les laboratoires de recherches qu'industriels.

Les formes adoptées pour les électrodes sont très diverses et répondent en général plus ou moins convenablement aux conditions d'emploi.

La qualité de beaucoup la plus importante d'une électrode au calomei est sans conteste la stabilité de son potentiel en fonction du temps. Bien que le problème de la « reproductibilité » soit loin d'être négligeable (*), il n'est pas essentiel, pourvu que l'électrode, une fois préparée, garde son potentiel stable au cours des opérations. Dans la pratique courante et pour des mesures d'assez grande précision, de p_H par ex., on tend en effet de plus en plus à prendre pour le potentiel d'une électrode au calomei, non plus la valeur des tables de constantes, mais celle résultant, pour chaque électrode en particulier, d'une mesure faite à l'aide d'une électrode à hydrogène et d'un tampon, sûr et facile à préparer, de p_H connu. La valeur obtenue, E volts, peut être en général différente de celle consignée dans les tables, mais n'en diffère cependant jamais beaucoup si l'électrode est vraiment bonne, c'est-à-dire stable en fonction du temps.

La stabilité étant ainsi la qualité essentielle d'une électrode, examinons brièvement :

- a) Les différentes causes qui peuvent le plus contribuer à l'altérer d'une façon temporaire ou permanente ;
- b) Les moyens de la préserver.

(*) Ce problème est assez délicat. En partant de substances Hg , Hg_2Cl_2 , KCl parfaitement pures et en opérant très soigneusement, on peut arriver à obtenir des électrodes du type « saturé » reproductibles à $\pm 0,1$ mv.

Parmi les causes d'erreur et par ordre d'importance, on peut signaler :

1° *La diffusion, pendant les mesures, des sels étrangers.* En effet, surtout pour les mesures de longue durée (recherches ou contrôle industriel continu, par ex.) cette diffusion est toujours à craindre et souvent réelle. Pour l'éviter ou du moins la rendre négligeable, on a envisagé de multiples moyens, dont les plus courants sont :

a) Siphon de jonction liquide rempli avec une solution d'agar-agar-KCl ;

b) Siphon, rempli d'une solution saturée de KCl, à robinet fermé pendant les mesures (inconvenients : résistance électrique élevée et coinçage facile du robinet) ;

c) Contacts liquides « coulants » ;

d) Interposition de plaques poreuses (verre, grès, etc.) ;

e) Trajet, — entre le point de contact liquide étranger et la surface sensible $\text{Hg.Hg}_2\text{Cl}_2.\text{KCl}$, — aussi long que possible (limites : encombrement et augmentation de résistance intérieure), etc.

2° *Equilibre ionique perturbé par suite d'une polarisation de l'électrode*, consécutive à un passage de courant de trop forte intensité ou trop prolongé. Pour remédier à cet inconvénient on augmente d'abord la surface des contacts $\text{Hg.Hg}_2\text{Cl}_2.\text{KCl}$, puis on agite l'électrode afin de renouveler les surfaces sensibles et aider les diffusions.

3° *Potentiels aberrants* observés quelquefois à la suite d'une manipulation trop brusque de l'électrode et dus probablement au contact accidentel entre le fil de platine d'une part et le calomel et la solution saturée ou les cristaux de KCl de l'autre. Cette cause d'erreur peut être évitée en construisant des éléments du type « transportable » où le contact accidentel signalé est rendu impossible.

4° *Equilibre ionique mal établi* par suite d'une solution non-saturée en calomel ou en KCl. On peut facilement éviter cette erreur en laissant comme corps de dépôt du calomel et du KCl en large excès.

Les deux formes nouvelles d'électrodes au calomel proposées (*) s'inspirent de ces considérations. Elles présentent en outre la particularité d'être « transportables », *sans utiliser des matières étrangères* telles que gaze, bouchons ou tampons en liège, coton, libre, etc.

A. *Electrode au calomel à grande résistance intérieure.*

Toutes les fois que l'intensité du courant, pendant les mesures, sera négligeable, cette électrode pourra être employée en toute sécurité. C'est le cas par ex. pour les mesures de p_{H} faites à l'aide d'un appareillage comportant un électromètre à lampe triode (**), car alors le circuit électrique est pratiquement ouvert.

(*) Constructeur : Ch. Amate, 40, rue de la Montagne-Sainte-Genève, Paris.

(**) Ce montage est plus particulièrement utilisé avec les électrodes de verre, mais rien n'empêche de l'employer dans tous les autres cas (électrodes à hydrogène, quinhydrone, antimoine).

Les principaux avantages de ce modèle, représenté schématiquement sur la figure I, sont les suivants :

1° Electrode parfaitement transportable, car quel que soit le sens d'une agitation éventuelle, les surfaces sensibles ne bougent pas. Stabilité parfaite ;

2° Trajet, — entre surfaces sensibles et contact étranger — très allongé par un capillaire latéral convenablement placé pour retarder encore la diffusion. Celle-ci est empêchée également par des « tampons » constitués avec du KCl solide ;

3° Contacts, liquides et métallique, commodes : un siphon (agar-KCl) peut être directement introduit dans l'électrode ; connexions métalliques par vis (placée non-axialement, d'où robustesse accrue) ou par contact liquide (mercure) ;

4° Forme « sur pied » ne nécessitant aucun autre support.

La résistance intérieure d'un tel élément est de l'ordre de 2000 à 4000 ohms.

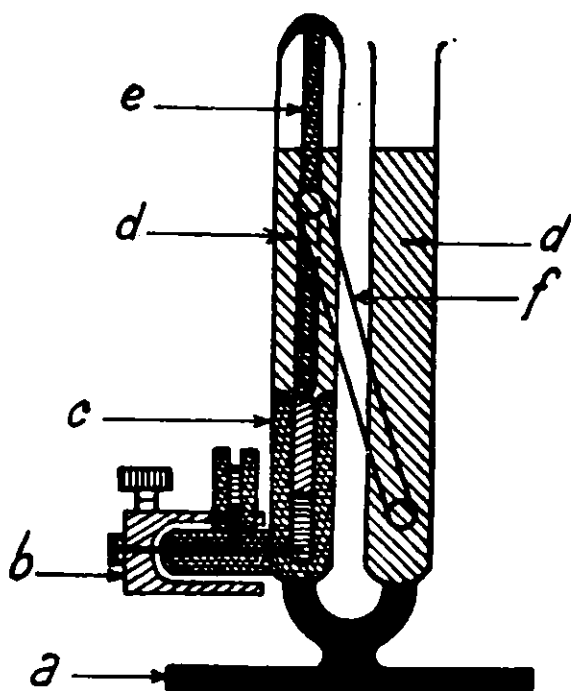


Fig. 1

a. Pied.

b. Borne métallique pour connexions par vis de serrage et contact liquide (mercure).

c. Capillaire avec fil de Pt soudé, mercure et calomel.

d. Solution et cristaux KCl.

e. Tige de verre.

f. Capillaire de liaison.

(Echelle : environ 3/4 grandeur naturelle).

B. *Electrode au calomel à faible résistance intérieure.*

Deux cas peuvent, en particulier, se présenter, qui nécessitent l'emploi d'une électrode de faible résistance intérieur :

1° L'électrode doit être introduite dans un circuit parcouru pendant l'utilisation par un courant relativement notable, ou très prolongé (contrôle continu par ex.) : risque de polarisation augmenté ;

2° La résistance totale du circuit doit être très faible, pour permettre précisément des courants d'intensité convenable, ou pour toute autre raison (résistance assez élevée du reste du circuit : mesures au polarographe avec cathode à gouttes de mercure, p. ex.).

Le dispositif préconisé et schématisé sur la figure 2 doit permettre l'utilisation d'une électrode au calomel, même dans les conditions précisées, avec toute la sécurité désirable. Ses caractéristiques sont :

1° Résistance intérieure très faible, de l'ordre de quelques dizaines d'ohms ;

2° Risque de polarisation très diminué par une augmentation notable de la surface sensible ;

3° Agitation (accidentelle, ou provoquée pour assurer l'équilibre ionique) possible sans aucun danger, le contact entre la solution ou les solides (KCl-calomel) et le fil de platine, étant exclu.

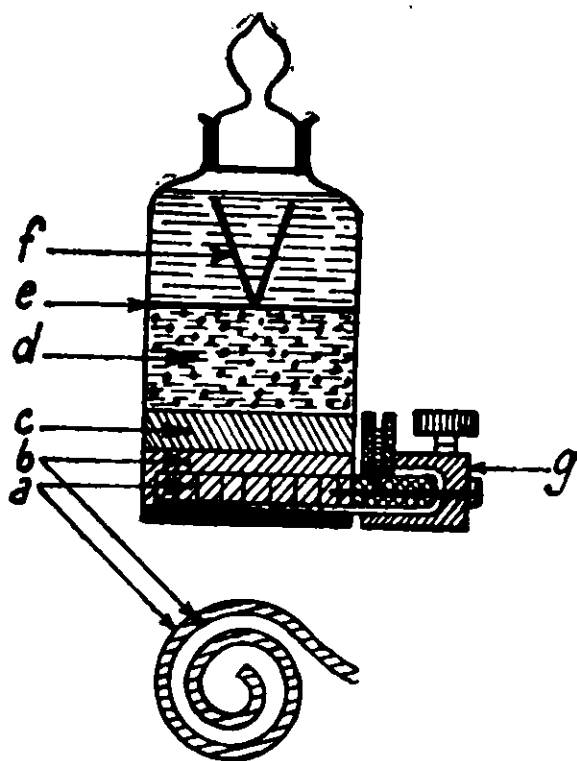


Fig. 2

a. Spirale contenant du mercure.

b. Mercure.

c. Calomel.

d. Solution et cristaux KCl.

e. Tiges de verre de soutien de l'entonnoir (f).

f. Entonnoir qui sert : 1° à supporter le siphon de liaison liquide à agar-agar KCl ; 2° à éviter de contaminer l'électrode par diffusion prolongée de substances étrangères, en permettant le siphonage du liquide (de l'entonnoir) après mesure.

Borne métallique pour connexions par vis de serrage et contact liquide (Hg).

(Échelle : environ 3/4 grandeur naturelle).

N° 85. — Nouvelle méthode pour l'obtention de benzène et de toluène exempts de thiophène et de méthylthiophène; par MM. J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER.

(1.1.1940.)

Emploi du nickel de Raney comme agent de désulfuration.

Bon nombre d'opérations chimiques, en particulier la fabrication de certains produits pharmaceutiques, nécessitent l'emploi de benzène ou de toluène exempts de thiophène et de méthylthiophène, impuretés que les produits commerciaux, même purifiés, renferment en quantités plus ou moins considérables.

Or, les méthodes de désulfuration actuellement utilisées dans les laboratoires sont longues, pénibles et souvent très coûteuses.

1°) *Méthode de V. Meyer* (1) : Transformation en dérivés sulfonés par brassage avec de l'acide sulfurique concentré. L'opération est longue, des traitements répétés à l'acide sulfurique étant nécessaires pour éliminer complètement le thiophène ou son homologue; elle est, en outre, dispendieuse, l'opération entraînant toujours des pertes notables par sulfonation.

2°) *Méthode de Denigès* (2) : formation de combinaisons moléculaires insolubles avec le sulfate mercurique. Ce procédé, fort élégant, applicable quand il s'agit de préparer de petites quantités de benzène ou de toluène purs, n'est plus pratique lorsqu'on veut purifier de notables quantités de ces hydrocarbures.

3°) *Méthode d'Haller et Michel* (3) : formation d'une résine insoluble par ébullition prolongée avec du chlorure d'aluminium anhydre. En plus de sa longueur, cette méthode est très pénible, par suite du dégagement abondant, au cours de l'ébullition, de gaz chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré. En outre, dans le cas du toluène, les rendements sont très médiocres (75 0/0 environ), le chlorure d'aluminium exerçant une action profonde sur cet hydrocarbure à la température de l'ébullition.

La méthode dont nous proposons l'emploi est basée sur la propriété que possède le nickel de Raney de capter le soufre dans de nombreux composés organiques : nous avons, dans un précédent mémoire (4), donné de nombreux exemples de cette affinité du nickel de Raney pour le soufre.

Si l'on agite, à la température ordinaire, du benzène ou du toluène non spécialement purifié avec un excès de nickel de Raney, il se produit rapidement une destruction complète du thiophène ou du méthylthiophène. Partant de benzène ou de toluène donnant la réaction bleue avec la solution sulfurique d'isatine (réactif de Baeyer), on constate qu'après une agitation modérée de quelques minutes avec une petite quantité de nickel de Raney (variable avec les proportions d'impuretés), la réaction de l'indophénine devient négative.

Le technique à utiliser est la suivante : après décantation de l'eau sous laquelle il est conservé, le nickel de Raney, préparé

suivant le mode opératoire que nous avons indiqué (5), est agité successivement d'abord avec de l'alcool à 95°, pour le déshydrater, puis avec de l'éther, pour éliminer l'alcool; il est ensuite recouvert de benzène ou de toluène, sous lequel il peut être conservé. Au moment du besoin, le nickel de Raney, mis en suspension dans l'hydrocarbure, est introduit dans le benzène ou le toluène à purifier que l'on soumet ensuite à une vive agitation pendant 10 minutes environ, temps au bout duquel la désulfuration est complète.

Cette méthode est particulièrement avantageuse par sa simplicité et sa rapidité. Elle ne nécessite aucune source de chaleur et les rendements qu'elle fournit sont théoriques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) *Ber.*, 1883, 16, 1466.
- (2) *C. R.*, 1895, 120, 628 et 781.
- (3) *Bull. Soc. Chim.*, (3), 1896, 15, 1065.
- (4) BOUGAULT (J.), CATTELAÏN (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.*, (5).
- (5) BOUGAULT (J.), CATTELAÏN (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1699.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 86. — Contribution à l'étude du nickel de Raney (deuxième mémoire (1)) : Le nickel de Raney, agent de désulfuration; par J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER.

(1.1.1940.)

Le nickel de Raney, déjà connu comme catalyseur d'hydrogénation, réducteur, oxydant, agent d'isomérisation, est, en outre, un remarquable et très précieux agent de désulfuration susceptible d'être utilisé dans de nombreux cas.

Comme nous l'avons signalé dans deux précédentes communications (2), le nickel de Raney montre une grande affinité pour le soufre qu'il capte à l'état de sulfure dans de nombreux composés minéraux et organiques. Cette réactivité spéciale semble due au fait que le nickel paraît y être contenu à l'état d'hydrures.

Le présent mémoire a pour objet de compléter les premiers résultats de nos recherches, de montrer le caractère très général de cette action désulfurante et de mettre en relief les différents modes d'action de ce curieux agent de désulfuration.

(1) Bougault (J.), CATTELAÏN (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1699 (Premier mémoire).

(2) BOUGAULT (J.), CATTELAÏN (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 34 et *C. B.*, 1939, 208, 657.

A) *Composés minéraux.*

L'action désulfurante du nickel de Raney sur les composés sulfurés appartenant à la série minérale a déjà été signalée par J. Aubry (3) pour ce qui concerne les sulfites et les hyposulfites; nos résultats s'accordant avec ceux obtenus par ce savant dans ces deux cas spéciaux, nous nous bornerons à y ajouter quelques précisions complémentaires.

Dans tous les cas envisagés, nous avons fait réagir à froid un excès de nickel de Raney, préparé suivant la technique précédemment décrite (4) et à l'état de suspension aqueuse sur une solution aqueuse du composé sulfuré. On observe, dans presque tous les cas, un dégagement immédiat et abondant d'hydrogène. Le soufre est intégralement fixé par le nickel à l'état de sulfure; en effet, par acidulation chlorhydrique, tout le soufre se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré.

Il est avantageux de n'engager le nickel de Raney dans la réaction envisagée que par petites quantités à la fois. Nous avons constaté l'importance de cette observation par des expériences comparatives, les mêmes quantités de nickel de Raney étant introduites, d'une part, en une seule fois, d'autre part, peu à peu et par petites quantités à la fois.

1°) *Monosulfure de sodium.*

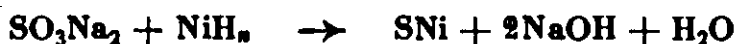
Il y a désulfuration totale et rapide du monosulfure alcalin (le filtrat ne fournit plus de précipité noir de sulfure de plomb par addition d'une solution d'acétate de plomb) en même temps qu'il y a libération quantitative d'alcali :



Le titrage alcalimétrique de l'alcali libéré indique que la réaction est complète et l'on retrouve, par ce dosage, la totalité de l'alcali primitivement combiné au soufre.

2°) *Sulfite neutre de sodium.*

La désulfuration du sulfite neutre de sodium est complète à froid et se poursuit jusqu'au stade alcali :



mais elle s'effectue avec lenteur. Il convient, pour rendre la désulfuration intégrale, de renouveler à plusieurs reprises le nickel de Raney et d'accélérer son action par agitation vive et répétée.

On n'observe, dans ce cas, aucun dégagement d'hydrogène, ce

(3) AUBRY (J.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, (5), 1336.

(4) BOUGAULT (J.), CATTBLAIN (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1699.

que l'on peut expliquer en admettant que l'oxygène provenant du sulfite se combine avec l'hydrogène pour former de l'eau.

On peut suivre la marche de la désulfuration en titrant, après filtration, par iodométrie, le sulfite résiduel à des intervalles de temps divers. Une indication qualitative de la variation d'alcalinité est donnée par la mesure du p_H aux divers temps de la réaction, à l'aide des indicateurs colorés suivants utilisés successivement : phénolphthaléine, thymolphthaléine, jaune d'alizarine R et jaune de résorcine.

3°) *Hyposulfite de sodium.*

La désulfuration de l'hyposulfite de sodium conduit rapidement, dans un premier temps, au sulfite neutre de sodium :



L'addition d'acide chlorhydrique au filtrat donne lieu, en effet, à un abondant dégagement de gaz sulfureux mais ne produit aucun précipité de soufre.

La désulfuration du sulfite neutre de sodium formé se poursuit ensuite avec lenteur, comme précédemment, jusqu'au stade alcali libre.

4°) *Tétrathionate de sodium.*

Le tétrathionate de sodium, comme l'hyposulfite de sodium, est d'abord, et assez rapidement, transformé en sulfite neutre de sodium :



Pareillement, le nickel de Raney poursuit lentement son action désulfurante sur le sulfite formé jusqu'à libération totale de l'alcali.

5°) *Hydrosulfite de sodium.*

L'hydrosulfite de sodium, comme l'hyposulfite et le tétrathionate, est transformé en sulfite :



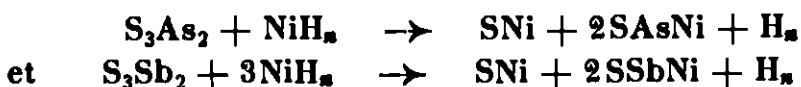
Le filtrat ne décolore plus la solution de bleu de méthylène et fournit, par addition d'acide chlorhydrique, un dégagement de gaz sulfureux sans dépôt de soufre.

Là, encore le nickel de Raney dégrade le sulfite de sodium jusqu'au stade alcali libre.

6°) *Trisulfures d'arsenic et d'antimoine.*

Cette désulfuration présente un caractère particulier dû à l'activité conjointe du soufre et de l'arsenic (ou de l'antimoine) pour le nickel.

Si l'on fait dissoudre du trisulfure d'arsenic (ou d'antimoine) fraîchement préparé dans de la lessive de soude diluée et si l'on agite la solution obtenue avec un excès de nickel de Raney, on observe un dégagement d'hydrogène en même temps que le soufre se fixe intégralement sur le nickel. La liqueur surnageante est constituée par une solution de soude exempte d'arsenic (ou d'antimoine), les deux éléments étant fixés sur le nickel sous forme de sulfoarséniure (ou de sulfoantimoniure) mélangé à du sulfure de nickel :

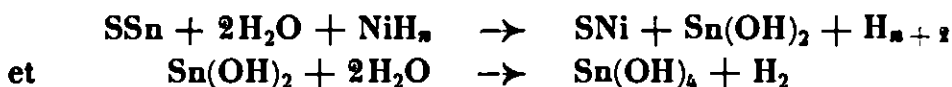


Si l'on traite le nickel résiduel par de l'acide chlorhydrique, on observe un dégagement d'hydrogène arsenié (ou d'hydrogène antimoné) provenant de la décomposition du sulfoarséniure (ou du sulfoantimoniure) de nickel, renfermant de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène.

7°) Sulfure stanneux et sulfure stannique.

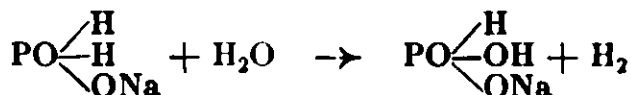
Le mode de désulfuration est différent du précédent, malgré la grande analogie de ces trois métaux du point de vue analytique.

a) *Sulfure stanneux*. — Si l'on fait dissoudre du sulfure stanneux fraîchement préparé dans de la lessive de soude diluée et si l'on agite la solution obtenue avec un excès de nickel de Raney, on observe un dégagement d'hydrogène; le nickel résiduel retient tout le soufre sous forme de sulfure et le filtrat tout l'étain à l'état de stannate de sodium (précipité jaune de sulfure stannique après acidulation chlorhydrique et traitement par un courant d'hydrogène sulfuré). La désulfuration s'effectue vraisemblablement suivant les réactions :



Ce passage de l'état stanneux à l'état stannique est confirmé par la réaction suivante : si l'on agite une solution de stannite de sodium avec un excès de nickel de Raney, on constate que le filtrat renferme la totalité de l'étain à l'état de stannate de sodium.

Ce processus d'oxydation est comparable à celui qui règle la transformation de l'ion hypophosphoreux en ion phosphoreux sous l'action du nickel de Raney, réaction que nous avons signalée précédemment (5) :



(5) BOUGAULT (J.), CATTELAINE (E.) et CHABRIER (P.), *Journ. Ph. Chim.* (8), 1938, 27, 268 et *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1706.

b) *Sulfure stannique*. — Si l'on applique au sulfure stannique la même technique de désulfuration, on observe, comme précédemment, un dégagement d'hydrogène; le soufre est retenu par le nickel sous forme de sulfure et l'étain reste dissous à l'état de stannate de sodium.

Cette différence d'action du nickel de Raney sur le sulfure d'étain d'une part, les sulfures d'arsenic et d'antimoine d'autre part, semble pouvoir être utilisée pour une séparation quantitative de ces trois métaux.

B. Composés organiques.

Beaucoup de composés organiques sulfurés abandonnent au nickel de Raney leur soufre, même lorsqu'il est enclavé dans une chaîne fermée. Cette désulfuration se produit, dans la plupart des cas, en deux phases : 1° formation d'un composé organique du nickel; 2° destruction de cette combinaison avec formation de sulfure nickeleux. Il nous a été possible, dans plusieurs cas, d'isoler ce produit intermédiaire.

Cette désulfuration semble n'être qu'une manifestation d'un mode de réaction très général propre au nickel de Raney. Nous avons observé, en effet, que ce réactif a des aptitudes réactionnelles remarquables, lui permettant de donner des complexes avec des molécules très diverses, comme l'a déjà constaté M. Delépine (6).

C'est ainsi qu'il donne directement, par simple agitation avec la diméthylglyoxime, le même composé que les sels de nickel en solution. Il fournit, de même, avec les cyanures alcalins, des cyanures complexes.

Dans ces composés organo-nickeliques, dont nous n'avons pas encore établi la constitution certaine, le nickel se fixe probablement sur le soufre en donnant une combinaison plus ou moins stable, vraisemblablement de la forme :



Nous avons réalisé la désulfuration des composés organiques suivants : sulfure de carbone, thiourée, benzylthiourée, thioglycolanilide, acides mono- et dithioglycolique, dithioéthylèneglycol, acide sulphydrylcinnamique, acide thioacétique, thiophène et méthylthiophène.

La désulfuration est obtenue à froid, par simple agitation, en milieu aqueux, alcoolique, benzénique ou toluénique, suivant les cas. Le soufre est éliminé à l'état de sulfure nickeleux en même temps que l'on observe, dans presque tous les cas, un dégagement d'hydrogène. Le plus souvent, l'action hydrogénante du nickel de Raney s'ajoute à son action désulfurante.

1°) *Sulfure de carbone*.

Le sulfure de carbone CS₂, privé d'hydrogène sulfuré et de composés sulfurés organiques étrangers est agité avec du nickel

(6) C. R., 1938, 206, 825.

de Raney en suspension dans l'alcool absolu; on observe un vif dégagement gazeux constitué par un mélange renfermant (en volume) environ 80 0/0 d'hydrogène et 20 0/0 de méthane.

2°) Thiourée.

Sous l'action du nickel de Raney, la thiourée. $S = C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ en solution aqueuse fournit un dégagement de gaz ammoniac, de monométhylamine et de méthane.

La technique utilisée a été la suivante : dans un ballon de 250 cm³ muni d'une ampoule à brome et réuni à un appareil de Delattre on a introduit 100 cm³ d'eau distillée et un excès de nickel de Raney, puis, à l'aide de l'ampoule à brome, 0,520 g. de thiourée dissoute dans une petite quantité d'eau; le gaz a été recueilli dans un tube gradué sur la cuve à mercure, après avoir traversé un flacon laveur renfermant 50 cm³ d'acide chlorhydrique normal.

On a recueilli environ 60 cm³ de gaz renfermant 88 à 89 0/0 d'hydrogène et 11 à 12 0/0 de méthane. Or, le calcul montre que la quantité de méthane recueillie ne correspond qu'à environ 5 0/0 de la thiourée (PM = 76) mise en œuvre, 0,520 g. de thiourée devant théoriquement fournir $\frac{22,4 \times 0,520}{76} = 140 \text{ cm}^3$ de méthane alors

que, pratiquement, il n'en a été recueilli que $\frac{60 \times 12}{100} = 7,2\%$.

Le dégagement gazeux étant terminé, on a introduit dans le ballon 3 cm³ de lessive de soude à 33 0/0 et l'on a porté le liquide à l'ébullition pour chasser le gaz ammoniac et le monométhylamine dans le flacon laveur. L'excès d'acide chlorhydrique normal a été titré à l'aide de soude normale, soit 37,1°; la totalité de l'azote uréique est passé à l'état d'azote ammoniacal (ammoniac + monométhylamine); il a fallu, en effet, $50 - 37,1^\circ = 12,9^\circ$ d'acide chlorhydrique normal pour neutraliser les bases ammoniacales (chiffre théorique : $\frac{0,520 \times 2000}{76} = 13,4^\circ$).

La monométhylamine a été caractérisée de la façon suivante : la solution neutralisée renfermant les bases à l'état de chlorhydrates a été évaporée à siccité. Le résidu, qui possède une odeur caractéristique de marée et charbonne sur la lame de platine, a été repris par l'alcool absolu qui dissout le chlorhydrate de monométhylamine et non le chlorure d'ammonium. La solution alcoolique a été évaporée à siccité et le résidu repris par l'alcool absolu afin d'insolubiliser les traces de chlorure d'ammonium passées en dissolution. Finalement, après plusieurs traitements identiques, le chlorhydrate de monométhylamine a été identifié à l'aide du réactif de Nessler : précipité blanc jaunâtre caractéristique.

3°) Benzylthiourée.

La technique précédente appliquée à la benzylthiourée $S = C \begin{smallmatrix} \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ montre que cette dernière fournit, sous l'action

du nickel de Raney, du toluène, du gaz ammoniac et de la mono-méthylamine.

Le toluène a été entraîné à la vapeur d'eau et le mélange eau-toluène épuisé à l'éther. La solution étherée a été desséchée avec du sulfate de sodium anhydre; après élimination de l'éther, le liquide résiduel a été identifié comme toluène par son point d'ébullition (111°).

4°) *Thioglycolanilide.*

Le nickel de Raney transforme quantitativement la thioglycolanilide $C_6H_5NH-CO-CH_2SH$ en acétanilide $C_6H_5NH.CO.CH_3$.

La solution aqueuse de thioglycolanilide (thioglycolanilide : 1 g.; eau : 30 cm³; soude normale : q. s. pour neutraliser) est agitée avec un excès de nickel de Raney; en même temps qu'un dégagement d'hydrogène, on observe l'apparition de cristaux à la surface du liquide. On épuise à l'éther; la solution étherée, après dessiccation avec du sulfate de sodium anhydre et filtration, abandonne, par évaporation, des cristaux rhomboédriques d'acétanilide que l'on caractérise par son point de fusion (114°) et la formation de phénylcarbylamine.

La désulfuration effectuée en milieu alcoolique conduit aux mêmes résultats.

5°) *Acide dithioglycolique*

L'acide dithioglycolique $COOH-CH_2-S-S-CH_2-COOH$ fournit, par désulfuration, de l'acide acétique en même temps que l'on constate un dégagement d'hydrogène.

Une solution aqueuse de dithioglycolate de sodium a été agitée avec du nickel de Raney. La solution filtrée a laissé, par évaporation, un résidu constitué uniquement par de l'acétate de sodium.

6°) *Acide thioglycolique.*

Comme l'acide dithioglycolique, et dans les mêmes conditions, l'acide thioglycolique $CH_2SH-COOH$ fournit, par désulfuration, de l'acide acétique.

7°) *Dithioéthylèneglycol.*

Le nickel de Raney transforme en éthane le dithioéthylèneglycol $HSCH_2-CH_2SH$.

Si l'on agite une solution aqueuse de dithioéthylèneglycol (dithioéthylèneglycol : 0,500 g.; eau : 30 cm³; soude normale : q. s. pour neutraliser) avec un excès de nickel de Raney, on observe un vif dégagement gazeux. Le gaz analysé renferme 72 0/0 d'hydrogène et 28 0/0 d'éthane.

Nous avons fait remarquer plus haut, sans y insister actuellement, que le nickel de Raney fournissait des complexes avec certains composés organiques soufrés. Avec le dithioéthylèneglycol, la combinaison organo-nickelique se forme avec une particulière facilité.

8°) *Acide sulfhydrylcinnamique.*

Le nickel de Raney transforme l'acide sulfhydrylcinnamique $C_6H_5-CH=C-COOH$ en acide hydrocinnamique $C_6H_5CH_2-CH_2-COOH$.



Une solution aqueuse de sulfhydrylcinnamate de sodium a été agitée avec un excès de nickel de Raney; après cessation du dégagement d'hydrogène, la solution filtrée a été acidulée par l'acide chlorhydrique, puis épuisée à l'éther. Par évaporation de la solution étherée desséchée, on a obtenu des cristaux monocliniques d'acide hydrocinnamique (P. F. : 48,5°).

9°) *Acide thioacétique.*

Suivant que l'on fait réagir le nickel de Raney sur l'acide thioacétique CH_3COSH en milieu aqueux (ou hydroalcoolique) ou en milieu alcoolique (alcool absolu) les produits obtenus sont différents :

a) *Milieu aqueux ou hydroalcoolique.* — L'action du nickel de Raney se traduit par la formation d'acide acétique.

Si l'on agite une solution aqueuse ou hydroalcoolique de thioacétate de sodium avec du nickel de Raney, on n'observe *aucun dégagement gazeux*; le filtrat, évaporé à siccité, fournit un résidu d'acétate de sodium exempt de thioacétate.

Il est vraisemblable que la désulfuration s'effectue d'après le mécanisme suivant : en solution aqueuse, l'acide thioacétique est partiellement hydrolysé avec libération d'acide acétique et d'hydrogène sulfuré :



Le nickel de Raney réagit sur l'hydrogène sulfuré, ce qui permet à l'hydrolyse de se poursuivre et, par suite, au nickel de Raney de désulfurer complètement l'acide acétique suivant le même mécanisme, c'est-à-dire en agissant seulement sur l'hydrogène sulfuré, son produit d'hydrolyse.

b) *Milieu alcoolique.* — En milieu alcoolique l'acide thioacétique n'étant pas hydrolysé, sa désulfuration se poursuit suivant un processus différent, identique par ailleurs à ceux qui ont été décrits précédemment, processus qui conduit uniquement à la formation d'acétaldéhyde.

10°) *Thiophène et méthylthiophène.*

Si l'on agite, à la température ordinaire, du benzène (ou du toluène) renfermant du thiophène (ou du méthylthiophène) avec du nickel de Raney en suspension dans le même liquide (le nickel de Raney imprégné d'eau est traité successivement par l'alcool à 95°, puis par l'éther et enfin par le benzène ou le toluène) on

constate au moyen du réactif de Baeyer (solution sulfurique d'isatine), que la réaction de l'indophénine devient négative.

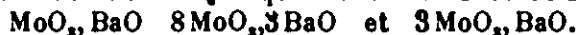
En résumé, le nickel de Raney, déjà connu comme catalyseur d'hydrogénation, réducteur, oxydant, agent d'isomérisation, est, en outre, un remarquable et très précieux agent de désulfuration susceptible d'être utilisé dans de nombreux cas.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 87. — Étude systématique de la précipitation des molybdates de baryum à froid ; par Jean BYE.

(20.1.1940.)

L'étude systématique de la précipitation à froid, par le chlorure de baryum, d'une solution de molybdate de sodium additionnée de quantités variables d'acide chlorhydrique met en évidence trois molybdates :



Elle laisse en outre entrevoir l'existence d'un tétramolybdate, métastable dans les conditions de l'expérience.

Une étude systématique de la précipitation à l'ébullition a été faite par E. Carrière et M^{lle} R. Lasri (1). Ces auteurs ont étudié la variation de la composition du précipité en fonction du p_H de la solution de molybdate. Leur étude met en évidence quatre molybdates différents : MoO_3, BaO $5\text{MoO}_3, 3\text{BaO}$ $8\text{MoO}_3, 3\text{BaO}$ et $3\text{MoO}_3, \text{BaO}$.

Les molybdates suivants ont été signalés par ailleurs : $7\text{MoO}_3, 3\text{BaO}, 22\text{H}_2\text{O}$ (2). $4\text{MoO}_3, \text{BaO}, 9\text{H}_2\text{O}$ (3). $4\text{MoO}_3, \text{BaO}, 5\text{H}_2\text{O}$ (4). $8\text{MoO}_3, \text{BaO}, 18\text{H}_2\text{O}$ (4). A. Travers et L. Malaprade (3) ont en outre signalé des produits plus acides sans cependant spécifier s'ils les considéraient comme des espèces chimiques pures.

Dans mon étude, j'ai préparé une série de mélanges contenant par litre :

0,1 molécule-gramme de MoO_4Na_2 ;

0,1 molécule-gramme de Cl_3Ba

et une quantité variable x d'acide chlorhydrique, qui a varié de 0 à 0,4 molécule-gramme.

Lorsque x varie de 0 à 0,15 le mélange précipite instantanément. Au-dessus de $x = 0,15$ le liquide reste sursaturé. La précipitation peut mettre plusieurs heures à s'amorcer. Ce changement brusque de comportement coïncide avec la fin de la réaction :



Pour atteindre l'équilibre, tous les mélanges étudiés ont été agités pendant trois jours. La température a varié entre 24 et 26°.

Les précipités obtenus sont très fins, fréquemment boueux et difficiles à laver. On peut par ailleurs craindre que le lavage n'hydrolyse les précipités. Pour obtenir leur composition, j'ai pré-

férent analyser la liqueur mère. La composition du précipité s'obtient par différence. L'analyse directe n'a été faite que sur les précipités faciles à laver. Les deux résultats concordent, sauf dans la série des précipités métastables.

L'analyse de la liqueur mère a été effectuée de la manière suivante :

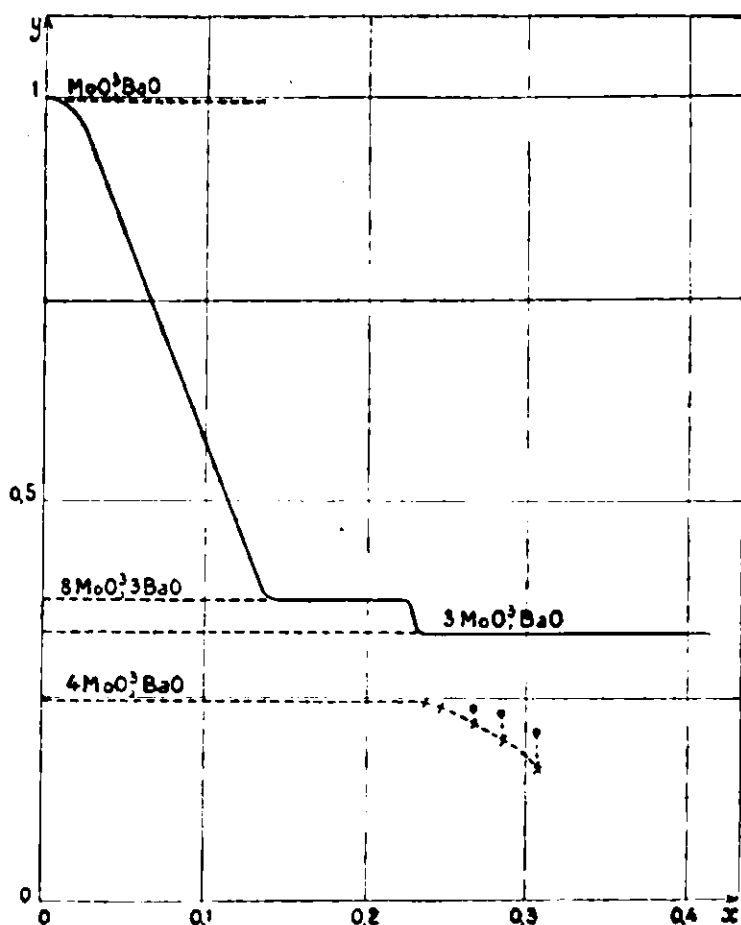
a) *Dosage de Ba* : à l'état de sulfate.

b) *Dosage de Mo* : Quand il y en a peu, par une méthode colorimétrique grossière utilisant la coloration rouge donnée par le sulfocyanure en présence d'un peu de chlorure stanneux.

Quand la méthode précédente indique qu'il reste plus de 1 0/0 du molybdène mis en œuvre, le molybdène est précipité à l'état de molybdate neutre de Baryum : on verse 10 cm³ de la liqueur mère dans un léger excès d'eau de baryte. On neutralise l'excès par ClH en présence de phtaléine. On fait bouillir, puis, à froid on recueille le molybdate de baryum précipité.

L'analyse directe du précipité a été faite par la méthode de Pechard (5). (Élimination du molybdène à l'état de chlorhydrine molybdique.)

Les résultats sont représentés par le graphique ci-dessous :



En abscisses : la concentration x de l'acide chlorhydrique en molécule-gramme pour un litre du mélange. En ordonnées : le rapport du baryum au molybdène dans le précipité.

Le domaine de précipitation du molybdate neutre est très restreint. De $x=0,133$ à $x=0,225$ le précipité a la composition $8\text{MoO}_3, 3\text{BaO}$. De $x=0,23$ à $x=0,4$ c'est le trimolybdate qui précipite. Entre $x=0,1$ et $x=0,133$ précipitent des mélanges. Les diagrammes X de ces mélanges pulvérisés montrent les mêmes raies que le molybdate neutre pur. Le composé $8\text{MoO}_3, 3\text{BaO}$ n'a pas donné de raies, mais seulement un halo.

J'ai en outre observé, entre $x=0,23$ et $x=0,30$, des précipités plus acides, faisant probablement intervenir un tétramolybdate et un sel encore plus acide que je n'ai pu atteindre. Les équilibres correspondants sont métastables. En effet, en amorçant la précipitation de deux mélanges de ce domaine avec l'ensemble des précipités observés, j'ai obtenu le trimolybdate.

Dans la série métastable, l'analyse directe du précipité (points) et l'analyse indirecte (croix) ne concordent pas. Ce phénomène s'explique si l'on admet que le précipité plus acide, plus soluble que l'autre, s'élimine par lavage ou encore que ce molybdate plus acide est facilement hydrolysé.

BIBLIOGRAPHIE

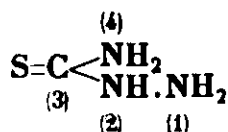
- (1) CARRIÈRE E. et LASRI R., *C. R.*, 1938, 207, 1048.
 - (2) WESPEAL F., *Thèse*, Berlin, 1895.
 - (3) TRAVERS A. et MÄLAPRADE L., *Bull. Soc. Chim.*, 1926, p. 1543.
 - (4) ROSENHEIM A. et FÉLIX J., *Z. anorg. Chem.*, 1913, 79, 299.
 - (5) PECHAUD E., *C. R.*, 1892, 114, 173.
- (Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences d'Alger.)

N° 88. — Sur les alcoyl-2-thiosemicarbazides; par M. Eugène CATTELAÏN.

(2.2.1940.)

L'auteur a préparé les alcoyl-2-thiosemicarbazides, composés qui n'avaient pas encore été signalés, par isomérisation des sulfocyanates d'alcoylhydrazine correspondants. Ces composés fournissent, avec les aldéhydes et les cétones, des thiosemicarbazones 2-substituées montrant ainsi que la chaîne hydrazinique conserve un groupe — NH, libre.

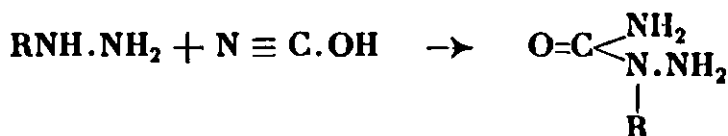
On connaît déjà un certain nombre de thiosemicarbazides substituées obtenues par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes alcoylés.



C'est ainsi que les alcoyl-4-thiosemicarbazides ont été préparées par Pulvermacher (1), Freund et Schwarz (2) par action de l'hydrazine sur les alcoylsénevois et la méthyl-3-thiosemicarbazide, à l'état d'iodhydrate, par Freund et Paradies (3) en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la thiosemicarbazide.

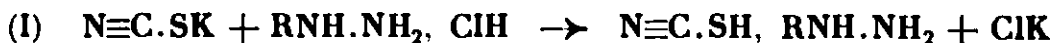
L'objet de ce mémoire est de faire connaître un mode d'obtention des alcoyl-2-thiosemicarbazides, composés qui n'ont pas encore été signalés.

Nous nous sommes inspiré des travaux de Fischer (4), von Brüning (5), Young et Oates (6). Ces auteurs ont montré que le cyanate de potassium est susceptible de réagir sur les sels d'hydrazine monoalcoylés en donnant une alcoyl-2-semicarbazide :



Nous avons constaté que le sulfocyanate de potassium se comporte de façon analogue au cyanate de potassium en fournissant une alcoyl-2-thiosemicarbazide.

Il est à remarquer toutefois que, dans le cas des alcoyl-2-thiosemicarbazides, la réaction se fait en deux temps que nous avons pu séparer. Dans un premier temps, il y a formation de sulfocyanate d'alcoylhydrazine :



qu'il est nécessaire d'isomériser dans une opération indépendante



Cette deuxième phase s'accomplit aisément en chauffant à une température assez élevée, variable avec le sulfocyanate d'alcoylhydrazine.

La purification des alcoyl-2-thiosemicarbazides s'effectue par cristallisation dans l'eau bouillante, ces composés étant beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid.

Comme on pouvait s'y attendre d'après leur constitution, les alcoyl-2-thiosemicarbazides fournissent facilement, avec les aldéhydes et les cétones, des thiosemicarbazones 2-substituées, montrant ainsi que la chaîne hydrazinique conserve un groupe —NH₂ libre.

(1) PULVERMACHER, *Ber.*, 1894, 27, 622.

(2) FREUND et SCHWARZ, *Ber.*, 1898, 29, 2486.

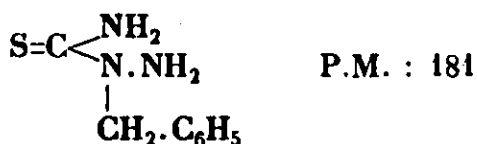
(3) FREUND et PARADIES, *Ber.*, 1901, 34, 3114.

(4) FISCHER, *Ber.*, 1888, 21, 1221.

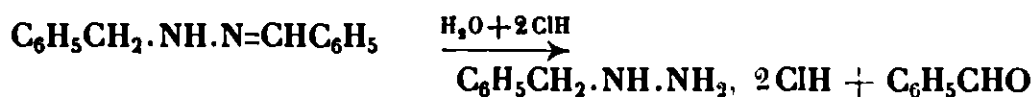
(5) VON BRÜNING, *Lieb. Ann.*, 1899, 253, 10.

(6) YOUNG et OATES, *J. Chem. Soc.*, 1901, 71, 661.

PARTIS EXPÉRIMENTALE.

Benzyl-2-thiosemicarbazide.

2 g. (1/100^e de molécule) de dichlorhydrate de benzylhydrazine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2.\text{NH.NH}_2$, 2 ClH (P. M. : 202) préparé suivant la méthode de Curtius et Darapski (7) par hydrolyse, en milieu chlorhydrique, de la benzalbenzylhydrazone :



sont dissous dans 20 cm³ d'alcool absolu.

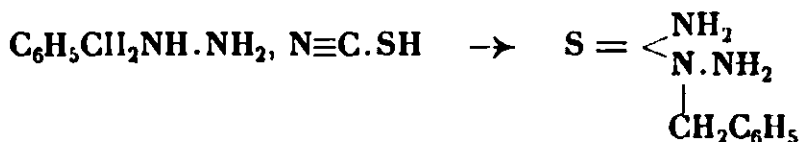
On fait dissoudre, d'autre part, 1 g. (1/100^e de molécule) de sulfocyanate de potassium (P. M. : 97) desséché à 100° dans 20 cm³ du même solvant. On mélange les deux solutions chaudes, ce qui donne lieu à la formation de sulfocyanate de benzylhydrazine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH.NH}_2$, NCSH qui reste dissous, de chlorure de potassium qui précipite et à la saturation de la première molécule d'acide chlorhydrique :



On ajoute alors 1 g. de bicarbonate de potassium dissous dans 5 cm³ d'eau pour saturer la deuxième molécule d'acide chlorhydrique ; dès que le dégagement gazeux a cessé et après chauffage de quelques minutes, on filtre pour séparer le chlorure de potassium.

Le filtrat est reçu dans un ballon de Wurtz et l'alcool distillé sous pression réduite.

On procède alors à l'isomérisation du sulfocyanate de benzylhydrazine :



On chauffe avec précaution en promenant la flamme d'un brûleur Bunsen sur les parois du ballon jusqu'à apparition de fumées blanches. Le produit liquide ne tarde pas à se solidifier sous forme cristalline. Température d'isomérisation : environ 140°.

On reprend la masse solidifiée par 20 cm³ d'eau bouillante et l'on

(7) CURTIUS et DARAPSKI, *J. prakt. Chem.*, 1901, 63, 431.

filtre immédiatement en utilisant un entonnoir préalablement chauffé en raison de la faible solubilité, même à chaud, du composé, d'où la nécessité d'effectuer à plusieurs reprises le même traitement par l'eau bouillante. La benzyl-2-thiosemicarbazide précipite aussitôt.

Le filtrat est évaporé à nouveau dans le vide ; il renferme, en effet, une petite quantité de sulfocyanate de benzylhydrazine qui n'a pas été isomérisée. Le résidu est traité comme précédemment. On poursuit plusieurs opérations identiques jusqu'à isomérisation de la totalité du sulfocyanate d'alcoyle.

L'emploi du vide n'est pas indispensable ; l'alcool peut être éliminé par chauffage du filtrat dans une capsule au bain-marie bouillant ; le liquide résiduel est ensuite chauffé à feu nu à une très douce chaleur en agitant constamment jusqu'à apparition de fumées blanches.

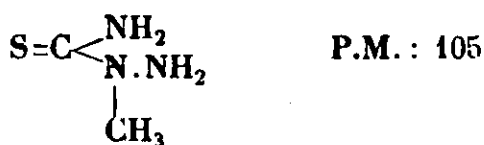
L'isomérisation ne se produit pas en milieu alcool absolu, la présence d'une petite quantité d'eau étant indispensable.

L'addition de bicarbonate de potassium est, d'autre part, nécessaire pour permettre l'isomérisation du sulfocyanate de benzylhydrazine qui doit s'effectuer en milieu sensiblement neutre ; en effet, le produit d'hydrolyse chlorhydrique de la benzalbenzylhydrazone est non le monochlorhydrate de benzylhydrazine, comme l'a signalé Leboucq (8), mais le dichlorhydrate.

Cristaux incolores. Point de fusion du produit recristallisé dans l'eau bouillante : 155° (bloc Maquenne). Peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

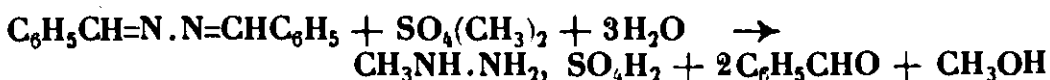
$C_6H_{11}N_2S$	Calculé	C 53,04	H 6,06	N 23,80	S 17,66
	Trouvé	C 52,83	H 6,18	N 23,51	S 17,78

Méthyl-2-thiosemicarbazide.



La méthyl-2-thiosemicarbazide s'obtient suivant une technique analogue à celle qui a été utilisée pour la préparation de la benzyl-2-thiosemicarbazide.

On dissout 7,200 g. (1/20^e de molécule) de sulfate de méthylhydrazine $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$ (P. M. : 144) préparé suivant la méthode de Thiele (9) et la technique de Hatt (10) par action du sulfate neutre de méthyle sur la benzaldazine :



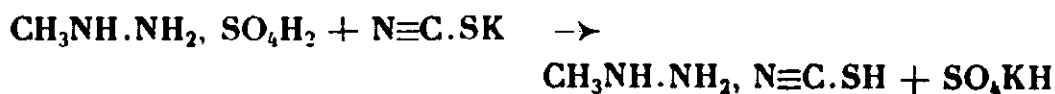
dans 30 cm³ d'alcool à 80°.

(8) LEBOUcq, *J. Pharm. Chim.*, (8), 1930, 11, 203.

(9) THIELE, *Lieb. Ann.*, 1910, 376, 244.

(10) HATT, *Organic Syntheses*, t. 16, p. 51.

On dissout, d'autre part, 4,85 g. (1/20^e de molécule) de sulfocyanate de potassium de potassium desséché à 100° dans 40 cm³ d'alcool absolu. On mélange les deux solutions chaudes, ce qui donne lieu à la formation de sulfocyanate de méthylhydrazine CH₃NH.NH₂, N≡C.SH qui reste dissous et de sulfate acide de potassium qui précipite :



On opère ensuite comme précédemment : saturation par du bicarbonate de potassium, filtration, élimination de l'alcool, puis isomérisation, par chauffage très modéré, du sulfocyanate de méthylhydrazine. Température d'isomérisation : vers 165°.

La méthyl-2-thiosemicarbazide, comme la benzyl-2-thiosemicarbazide, est séparée du sulfocyanate de méthylhydrazine non isomérisé par cristallisation dans l'eau bouillante.

Comme pour la méthyl-2-thiosemicarbazide, l'addition de bicarbonate de potassium est nécessaire, l'isomérisation devant s'effectuer en milieu sensiblement neutre.

Cristaux incolores. Point de fusion du produit recristallisé dans l'eau bouillante : 183-184° (bloc Maquenne). Peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

C ₄ H ₇ N ₃ S	Calculé	C 22,86	H 6,66	N 40	S 30,48
	Trouvé	C 22,70	H 6,76	N 40,51	S 30,56

Thiosemicarbazones 2-substituées.

Le mode d'obtention est identique : dissolution à chaud de l'alcoyl-2-thiosemicarbazide dans l'alcool à 60°, puis addition d'un léger excès du composé aldéhydique dissous dans le même solvant ; la précipitation est immédiate ou se produit par refroidissement.

La thiosemicarbazone 2-substituée est purifiée par lavage à froid avec de l'alcool à 60° qui dissout l'excès d'aldéhyde.

Les thiosemicarbazones 2-substituées suivantes ont été préparées :

	2-benzylées P. F.	2-méthylées P. F.
Ald. benzoïque	215°	174°
Ald. anisique	175°	192°
Ald. <i>p</i> -méthoxyhydratropique ...	195°	100°

Composés cristallisés, peu solubles à froid dans l'eau et l'alcool dilué.

(Faculté de Pharmacie de Paris)

**N° 89. — Métallurgie du cadmium par voie humide; par
M. P. HULOT.**

(5.2.1940.)

Dans le traitement des minerais de zinc, notamment pour ceux de Silésie, le cadmium existant dans ces minerais est mis en liberté et distille à cause de sa facile oxydabilité et de sa grande volatilité. Il vient se condenser à l'état d'oxyde à l'extrémité des appareils de condensation, c'est-à-dire dans les boîtes à gris de zinc.

Ce mélange d'oxyde de zinc et de cadmium ou cadmies contient jusqu'à 10 0/0 d'oxyde de cadmium.

Pour extraire le cadmium, on distille ces cadmies avec du charbon, en renouvelant l'opération plusieurs fois pour éliminer la plus grande partie du zinc. Pour l'obtenir pur, il faut dissoudre le métal obtenu dans l'acide sulfurique, traiter la solution par l'hydrogène sulfuré qui précipite en même temps que du cadmium, du cuivre et un peu de zinc. Le mélange de sulfures est dissous dans l'acide chlorhydrique et repris par carbonate d'ammoniaque en excès. Le précipité CO_3Cd est lavé, séché et réduit par le charbon.

Ce procédé peut être simplifié de la façon suivante : Le mélange d'oxyde de zinc et de cadmium est dissous dans l'acide azotique étendu. On précipite le cadmium par un excès de carbonate d'ammoniaque qui ne précipite que le cadmium et laisse en solution le cuivre et le zinc. On dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique dilué après l'avoir lavé complètement et on sépare le métal par du zinc. On n'a plus qu'à le sécher et le fondre à l'abri de l'air.

On peut aussi se proposer de transformer le cadmium existant dans les cadmies en chromate double de sodium et de cadmium, lequel constitue une matière colorante jaune. Pour cela on dissout le mélange d'oxydes dans l'acide azotique étendu, on additionne à l'ébullition d'une solution de soude en excès. Le cadmium précipite et le zinc reste en solution. Toujours à l'ébullition et en agitant on ajoute une solution bouillante de bichromate de soude par petites portions pour éviter les débordements. On maintient l'ébullition pendant un quart d'heure après avoir ajouté un excès de bichromate. On lave et on sèche. Le jaune de cadmium obtenu est jaune serin et contient 43 0/0 de métal Cd.

N° 90. — Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon (1^{re} mémoire). Applications analytiques au dosage de petites quantités de zinc, cadmium, cuivre ; par Pierre SOUCHAY.

(5.2.1940.)

Les premiers complexes de sels métalliques et d'antipyrine (ou de pyramidon) ont été préparés vers 1895 (composés de fer, mercure, cadmium). Depuis, les travaux effectués sur un tel sujet furent assez peu nombreux ; ont été surtout étudiés de façon méthodique :

Les composés du fer (1), du mercure (2), de l'étain (3), de l'uranium (4), du chrome (8), les nitrates de terres rares (5), les perchlorates et iodures de terres rares (6), les perchlorates (7), ainsi que quelques sels à anions complexes (8) (fluoborates, fluosulfonates).

Les salicylates ont également été étudiés (9), ainsi qu'un certain nombre de sels alcalino-terreux et de magnésium : halogénures (10), thiocyanates (11), alcoylbarbiturates (12) et un nitrite (13).

Notons, pour terminer, que l'on a préparé quelques complexes avec le cadmium (14, 15), le cyanure de cuivre (16) et le chlorure de cuivre (17) et nous aurons une bibliographie complète (jusqu'à l'année 1940) des travaux ayant eu pour objet la préparation et l'étude de tels complexes.

Au risque de paraître illogique, je commencerai l'étude de cette classe de complexes en exposant les applications analytiques qu'on en peut tirer, car ce sont ces applications qui m'ont incité à aborder l'étude de la composition, puis de la structure de tels composés, et qui feront l'objet de ce mémoire. Les autres mémoires, qui paraîtront très prochainement, auront pour objet la description et l'étude de la constitution de plusieurs complexes : nous verrons que la plupart d'entre eux sont faciles à préparer, que certains sont particulièrement stables (à l'action de la chaleur par exemple), mais que presque tous n'ont aucune existence, même partielle, en solution aqueuse ; on peut donc dire qu'à ce point de vue, ils sont peu stables : l'étude aux rayons X en serait très difficile, car ces composés, tous cristallins pour la plupart, ne peuvent être (à quelques exceptions près) obtenus en cristaux de dimensions notables ; de plus ces cristaux sont fragiles et s'effritent sous l'effet de la moindre pression ; quant à la méthode de Debye, elle donne un trop grand nombre de raies pour permettre une interprétation dénuée de doute ; par contre, l'étude des solutions non aqueuses a donné des résultats intéressants qui seront prochainement exposés.

I. Dosage de petites quantités de zinc.

L'action des thiocyanates alcalins sur les sels de zinc en présence de pyramidon ou d'antipyrine a été mentionnée par Kolthoff-Hammer (18), puis Martini (19). Ces auteurs ont montré qu'on pouvait déceler ainsi de faibles quantités de zinc (< 50 mg./lit.), mais ils n'ont pas déterminé la composition des précipités obtenus, ils n'ont pas cherché si cette composition variait suivant le mode opéra-

toire ; enfin, il m'a surtout paru intéressant de rechercher si de tels composés de zinc pouvaient servir au dosage rapide et précis de petites quantités de ce métal.

La composition des thiocyanates de zinc-antipyrine a été déterminée par Wilke-Dörfurt et Mureck (9) qui ont préparé les composés : $(\text{ZnAnt}_6)(\text{CSN})_2$ (*) en précipitant les solutions de chlorure de zinc et antipyrine par un thiocyanate alcalin et $(\text{ZnAnt}^2)(\text{CSN})_2$ en remplaçant le chlorure de zinc par le sulfate.

En traitant, par une solution de thiocyanate de potassium, une solution saturée de pyramidon renfermant 16 g. de pyramidon, et 3 g. de sulfate de zinc, et agitant lors de l'addition du thiocyanate, j'ai obtenu un précipité volumineux qui, essoré, lavé avec un peu d'eau, et séché sur chlorure de calcium, répond à la formule : $\text{Zn}(\text{CSN})_2, 2\text{Pym}$.

Analyse	Trouvé	Zn 9,98	CSN 18,00	Pym. 72,02	Zn 10,01	CSN 18,09	Pym. 72,70
	Calculé	Zn 10,07	CSN 17,98	Pym. 71,96.			

Ce corps est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'éther ; il fond à 137°. Si à un tel produit maintenu en suspension dans l'eau, on ajoute un peu d'acide acétique ou chlorhydrique, il se transforme, sans changer d'aspect, en un produit de formule $\text{Zn}(\text{CSN})_2, 2\text{CSNH}, 2\text{Pym}$ dont il sera question plus loin.

En traitant des solutions concentrées de thiocyanate de potassium et de sulfate de zinc, par une petite quantité d'une solution aqueuse saturée de pyramidon, j'obtiens des précipités dont la composition se rapproche de $\text{Zn}(\text{CSN})_2, \text{Pym}$, sans toutefois parvenir à cette composition ; il est cependant fort probable qu'un tel corps existe par analogie avec les produits de modes de formation identiques obtenus avec le cadmium.

Enfin, et c'est là le plus important, en traitant une solution de sel de zinc acidulée par l'acide acétique, par une solution acétique ou chlorhydrique de pyramidon, et ajoutant un thiocyanate alcalin, on obtient un précipité très fin dont l'aspect rappelle, au microscope, celui des feuilles de fougères ; chauffé dans le milieu d'où on l'a obtenu, il se redissout, mais se dépose par refroidissement, en fines aiguilles répondant à la formule $\text{Zn}(\text{CSN})_2, 2\text{CSNH}, 2\text{Pym}$; un complexe analogue, obtenu avec le cobalt, répond à la formule de constitution $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{Pym H})_2$ comme nous le verrons dans un prochain mémoire : par analogie avec le précédent, le complexe de zinc se formulera $[\text{Zn}(\text{CSN})_4](\text{Pym H}_2)$, ce qui en fait un zincitétra-thiocyanate de pyramidon ; dans ce type de complexe, le métal fait partie en totalité de l'anion ; comme complexes du même genre on connaît des ferro et ferricyanures (20), les iodobismuthate et iodostibinate (21) ainsi qu'un aurosulfite (22).

Analyse	Calculé	Zn 8,34	CSN 30,48	Pym 60,98
	Trouvé	Zn 8,54	CSN 30,47	Pym 60,99.

(*) Abréviations utilisées : Ant = Antipyrine, Pym = pyramidon.

Ce corps est donc un sel de base faible (constante d'ionisation du pyramidon = $6.9.10^{-10}$) (23), pour cette raison, et aussi à cause de l'équilibre relatif à l'anion complexe : $[Zn(CSN)_4]^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + 4CSN^-$, il est à prévoir qu'il sera décomposé par l'eau pure ; cette décomposition sera réduite à cause du faible produit de solubilité d'un tel complexe, ce qui est fort heureux pour les applications analytiques ; il se dissout (ou plutôt se décompose) dans l'eau pure à raison de 0,86 g. par 100 cm³ à 15°, mais cette « solubilité » est quasi nulle en présence d'un excès de réactifs précipitants, ce qui explique qu'on puisse précipiter quantitativement le zinc. Le point de fusion du sel complexe est : 192° ; il est insoluble dans l'éther, un peu soluble dans l'alcool et le chloroforme, très soluble dans l'acétone, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Mode d'emploi.

La formation facile d'un tel complexe, le fait qu'il ne renferme que 8,54 0/0 de zinc, enfin le bon marché des réactifs utilisés, le rendent particulièrement apte à son application au dosage de faibles quantités de zinc, de l'ordre de 5 mg.

Pour les raisons exposées ci-dessus, il est bon d'utiliser d'assez grandes quantités de réactifs, si l'on opère en liqueurs diluées. Voici quelques résultats significatifs.

On emploie une solution saturée de thiocyanate de potassium, et une solution de 10 g. de pyramidon dans 60 cm³ d'acide acétique à 50 0/0.

Quantité de zinc à doser : 5 mg. auxquels correspondent théoriquement 60,4 mg. de précipité. La liqueur où l'on dose le zinc est acidulée par un peu d'acide acétique.

Quantité de réactifs

Dilution	10 cm ³ pym. + 20 cm ³ CSNK	15 cm ³ pym. + 20 cm ³ CSNK	20 cm ³ pym. + 20 cm ³ CSNK
50 cm ³ eau	Trouvé 61 mg. (erreur 1 0/0)	—	—
125	60,5 (err. 0,16)	—	—
200	58,8 (— 2,66)	60,6 (erreur 0,33 0/0)	—
300	—	60,0 (— 0,66)	59,9 (erreur 0,83 0/0)
400	—	59,4 (— 1,66)	59,7 (— 1,16)
500	—	—	—

Nous voyons que certaines des erreurs observées sont notables, mais elles sont relatives à des solutions très diluées, et les dosages ci-dessus ont été reproduits parce qu'il font bien ressortir l'influence de la quantité de réactif utilisée.

Ainsi, il est aisé de doser des quantités de l'ordre de 5-10 mg. de Zn, à des dilutions égales ou supérieures à 10 mg./lit. Aux fortes dilutions (20 mg. environ au lit.) le précipité n'est pas immédiat : on doit attendre un certain temps pour que la précipitation soit complète (1/2 h. suffit dans tous les cas) puis filtrer ensuite ; lorsque le précipité est immédiat, il n'est pas facile de le filtrer, mais en le chauffant, il se dépose par refroidissement en fines aiguilles

(comme il a déjà été dit) qu'on peut filtrer très facilement après refroidissement complet de la liqueur, en essorant sur un creuset taré à fond poreux ; on lave avec un peu d'éther, on sèche 1/2 h. à 120° et on pèse.

Conditions d'emploi ().*

Ce procédé a l'avantage de permettre le dosage rapide de petites quantités de zinc fortement diluées, ce qui ne permettent pas les méthodes au sulfure ou au phosphate ; il est plus pratique que la méthode potentiométrique à précision égale. Par contre, il a presque les mêmes inconvénients que la méthode au ferrocyanure, c'est-à-dire que beaucoup de métaux gênent : cependant l'aluminium et le manganèse ne gênent pas, à moins de se trouver en fortes proportions ; les alcalino terreux et le magnésium ne précipitent pas (d'où un mode de séparation).

Mais le cobalt, nickel et fer sont très gênants, il est nécessaire de s'en débarrasser par une méthode adéquate ; j'ai obtenu de bons résultats en précipitant le second par la diméthylglyoxime, et les 2 autres par le nitrosonaphtol.

Il est à remarquer que le cobalt qui, pour une concentration inférieure à environ 15 mg./lit. ne précipite pas avec un tel réactif, précipite toujours en présence de zinc, même pour des concentrations de 1-2 mg. en cobalt, de même, la précipitation du zinc, non immédiate aux trop grandes dilutions, devient immédiate en présence d'un peu de cobalt : il se produit vraisemblablement des cristaux mixtes de couleur verte ou bleuâtre $[(Co,Zn)(CSN)_4](PymH)_2$.

Le même fait existe en ce qui concerne le nickel, mais il semble plus difficile de parler de cristaux mixtes, car dans les conditions où l'on obtient $[Zn(CSN)_4](PymH)_2$ et $[Co(CSN)_4](PymH)_2$, je n'ai obtenu que $[NiPym_2](CSN)_2$; même inconvénient en ce qui concerne la présence du cadmium, mais on peut éliminer cet élément ou le doser très facilement à l'état de $(CdI_4)(PymH)_2$ comme nous allons le voir dans la 2^e partie de ce mémoire.

Remarques.

1° J'ai cherché jusqu'à quelles dilutions on pouvait déceler le zinc à l'état de complexe thiocyanique avec le pyramidon ; j'ai remarqué que la réaction était plus sensible que la réaction au ferrocyanure (c'est dire qu'elle atteint un très grand degré de sensibilité), à condition d'employer un assez grand excès de réactifs, d'attendre quelquefois assez longtemps la formation du précipité, et d'opérer en milieu neutre ; en milieu acide (où l'on sait que ce n'est pas le même complexe qui se forme) la réaction est moins sensible :

2° Signalons qu'en employant l'antipyrine au lieu de pyramidon,

(*) Sur une méthode un peu analogue voyez Spacu-Dick (24), dosage à l'état de complexe pyridiné $Zn(CSN)_4 \cdot 2 C_5H_5N$.

Kolthoff-Hamer ont remarqué qu'on pouvait précipiter le zinc en présence de quantités notables de cadmium, sans que ce dernier précipite, mais j'ai vérifié que le dosage du zinc à l'état de complexe antipyriné n'est ni précis ni pratique :

3° La méthode de dosage du zinc que j'ai indiquée peut, réciproquement, servir au dosage du pyramidon : la solution à doser est additionnée d'un excès (4 ou 5 g.) de sulfate de zinc cristallisé et d'acide acétique, puis traitée par le thiocyanate de potassium à chaud ; par refroidissement, on obtient la combinaison cristallisée que l'on pèse.

La liqueur ne doit évidemment pas renfermer de métaux précipitables par le thiocyanate de potassium seul ; elle peut renfermer des métaux autres que le zinc : dans ce cas ceux-ci entrent pour une certaine proportion dans la formation du précipité, proportion infime et qui n'introduit pratiquement aucune erreur si on a employé un excès de sulfate de zinc : le précipité est bleuâtre si la liqueur renfermait du cobalt, rougeâtre si elle renfermait du fer.

II. Dosage et séparation de petites quantités de cadmium.

L'action de l'iodure de cadmium sur l'antipyrine a été étudiée par Schuyten (14) qui a préparé la combinaison $\text{CdI}_2, 2 \text{ Ant}$.

Korenman (25) a montré que l'action des iodures alcalins et de l'antipyrine ou du pyramidon sur les solutions de sels de cadmium, permet de déceler $\frac{1}{800.000}$ de cet élément avec l'antipyrine, $\frac{1}{15.000}$ avec le pyramidon, mais il n'indique pas la composition des précipités.

M. Duquénois (15), précipitant un sel de cadmium par l'iodure de potassium et le pyramidon, en milieu neutre, a obtenu le composé CdI_2Pym ; en faisant varier les conditions opératoires, il a toujours obtenu CdI_2Pym .

Après avoir eu connaissance du travail de M. Duquénois, j'ai préparé des combinaisons des chlorure et bromure de cadmium ; j'ai ainsi obtenu des combinaisons avec 1 et 2 molécules de pyramidon, qui seront décrites dans un mémoire ultérieur.

M. Duquénois ayant obtenu le composé Cdi_2Pym , j'ai cherché s'il était possible d'obtenir, par analogie avec les autres halogénures la combinaison $\text{CdI}_2, 2\text{Pym}$; j'y suis effectivement arrivé en précipitant par l'iodure de potassium une solution saturée de pyramidon renfermant, pour 15 g. de pyramidon, 1,5 g. d'acétate de cadmium. Le complexe $\text{CdI}_2, 2\text{Pym}$ est une poudre blanche, insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'acétone, plus soluble à chaud, fondant à 177° en se décomposant ; si cette combinaison est abandonnée longtemps vers 170° , elle se décompose en pyramidon et CdI_2Pym , et ne fond pins alors qu'à température plus élevée, car CdI_2Pym est moins fusible que $\text{CdI}_2, 2\text{Pym}$. Maintenu en suspension dans l'eau acidulée par l'acide acétique, le composé $\text{CdI}_2, 2\text{Pym}$ se transforme en $\text{CdI}_2, 2\text{HI}, 2\text{Pym}$ dont il sera question tout de suite.

Analyse	Calculé	Cd 13,49	I 30,60	Pym 55,90			
	Trouvé	Cd 13,30	I 30,42	Pym 56,00	Cd 13,37	I 30,38	Pym 56,72

En traitant une solution de sel de cadmium acidulée par l'acide acétique ou chlorhydrique, par une solution acétique de pyrimidon, puis ajoutant une solution d'iodure de potassium, j'ai obtenu un précipité très fin, d'aspect non cristallin, mais, chauffé dans le milieu d'où on l'a obtenu, il se redissout et se dépose, par refroidissement, en fines aiguilles répondant à la formule: $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{HI} \cdot 2\text{Pym}$, ou plutôt, par analogie avec la combinaison thiocyanée du zinc étudié précédemment: $(\text{CdI}_2)(\text{Pym H})_2$, ce qui en fait un cadmitétraiodure de pyrimidon.

Analyse	Calculé	Cd 10,32	I 46,82	Pym 42,86
	Trouvé	Cd 10,30	I 46,80	Pym 42,88

Les propriétés d'une telle combinaison, en particulier son comportement vis-à-vis de l'eau, sont analogues à celles de $\text{Zn}(\text{CSN})_2 \cdot 2\text{CSNH} \cdot 2\text{Pym}$. Sa « solubilité » est de 0,57 g. pour 100 cm^3 , elle est peu soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, insoluble dans l'éther; elle fond à 216°.

Mode d'emploi.

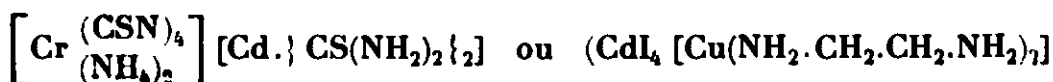
La formation très facile d'un tel complexe, sa stabilité, le fait qu'il ne renferme que 10,32 0/0 de cadmium le rendent particulièrement apte à son application au dosage de faibles quantités de ce métal (de l'ordre de 6-8 mg.).

Il n'y a aucune précaution spéciale à observer dans l'emploi des réactifs, seulement il est bon d'en utiliser un assez grand excès lorsque la solution est très diluée: voici quelques chiffres à cet égard: pour des quantités de l'ordre de 10 mg. de cadmium-métal à des concentrations de l'ordre de 40 mg./lit. ajouter, après avoir acidulé la liqueur par 1 cm^3 d'acide chlorhydrique, 10 cm^3 d'une solution de 12 g. de pyrimidon dans 60 cm^3 d'acide acétique à 50 0/0, puis 3 g. d'iodure d'ammonium dissous dans très peu d'eau; si le précipité n'est pas immédiat (trop faible concentration), on attendra environ 1-2 h. que sa formation soit complète, et on filtrera; s'il est immédiat, on le redissoudra par chauffage; il se déposera par refroidissement complet en fines aiguilles qu'on filtrera facilement en essorant sur creuset à fond poreux; après lavage avec quelques gouttes d'éther, puis séchage vers 120°, on pèsera le complexe. On s'aperçoit que la dessiccation est complète au fait que le produit jaunit légèrement; il est bon alors de ne pas prolonger cette dessiccation.

Conditions d'emploi.

On connaît quelques réactifs spécifiques de l'ion cadmium, mais ayant l'inconvénient, en général, d'être peu courants ou de ne pas permettre un dosage pondéral pratique (26): citons la quinalyl-4-

allylthiosemicarbazide, l'acide anthranilique, le diiodure d'hexaméthylldiaminoisopropanol (iodisan), le *p*-nitrodiazoaminoazobenzol (cadion), et les dosages à l'état de :

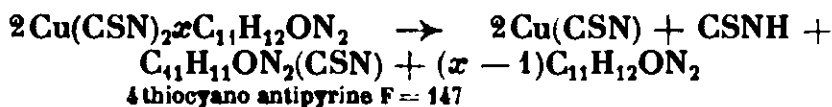


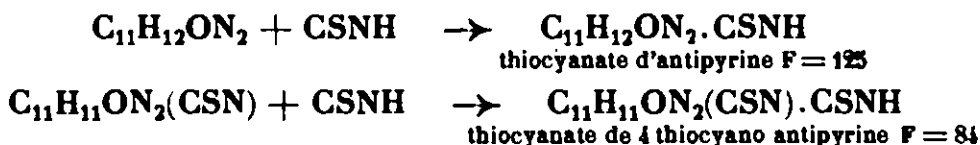
Le procédé indiqué ici a l'avantage d'être simple, rapide et précis (écarts variant de 0,1 à 0,9 0/0 pour des concentrations de cadmium égales ou supérieures à 22 mg./lit.). Il ne s'applique évidemment pas en présence des métaux précipitables par les iodures seuls, mais il est applicable en présence des autres métaux. En ce qui concerne le zinc, voici quelques précisions : le zinc donne des complexes analogues, mais beaucoup plus solubles : tant que la concentration en zinc est inférieure à 8,7 g./lit. le dosage du cadmium se fait sans inconvénient ; dans le cas contraire, il faudra diluer la liqueur pour l'amener à une concentration inférieure en zinc ; enfin si la proportion de ce métal est énorme vis-à-vis de celle du cadmium, on précipitera une 1^{re} fois le cadmium ; le précipité obtenu ayant entraîné, par exemple, 10 à 100 fois son poids de zinc, sera dissous dans de l'eau chaude acidulée par 1 cm³ d'acide chlorhydrique ; on reprécipitera ensuite le cadmium une 2^e fois dans la liqueur obtenue : le précipité sera alors exempt de zinc, et le dosage sera correct.

III. Action des thiocyanates sur les solutions d'antipyrine (ou de pyramidon) et de sels de cuivre.

L'action des thiocyanates sur les solutions de sels de cuivre et de pyramidon (ou d'antipyrine) semble donner tout d'abord des complexes de cuivre bivalent : il m'a été impossible de déterminer avec précision leur formule, car ces complexes se décomposent très rapidement en donnant des composés du cuivre monovalent.

L'addition de thiocyanate d'ammonium à une solution neutre contenant du chlorure de cuivre et de l'antipyrine, donne un précipité marron, ayant tendance à s'agglomérer en produisant une masse visqueuse qui, laissée au sein de la liqueur, ne tarde pas à se désagréger en une poudre blanche ; cette poudre se dissout en partie dans l'acétone ; le résidu est constitué par du thiocyanate cuivreux : CSNCu, et la solution acétonique donne par évaporation des produits cristallins blancs, à points de fusion variables suivant les circonstances de préparation, mais relativement bas (peu supérieurs à 100°) : ces produits ne contiennent pas de cuivre : ce sont certainement des dérivés thiocyanés de l'antipyrine : ces dérivés ont été décrits par Kaufmann-Liepe (27). Le mécanisme de leur formation semble fort simple ; si nous admettons que le dérivé marron formé tout d'abord réponde à la formule : $\text{Cu}(\text{CSN}_2)_x \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ les équations suivantes en rendent compte :





Quant au dérivé marron primitivement formé, si l'on essaye de le recueillir, il s'essore très mal, et lorsqu'on l'abandonne pour le sécher, il blanchit très vite pour donner les produits ci-dessus signalés; je n'ai pu déterminer qu'approximativement sa composition de la manière suivante: nous avons vu que le précipité se rassemble facilement en une masse gluante qui est recueillie telle quelle, et dissoute rapidement dans l'acétone, la dissolution est facile et donne une liqueur rouge noir de laquelle je fais 3 prises d'égal volume: dans la 1^{re} je dose le cuivre, dans la 2^e je dose (CSN), et dans la 3^e l'antipyrine: les résultats ne peuvent être très précis, car le produit obtenu de la façon indiquée semble assez

impur: on trouve les rapports: $\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}} = 2,13$ $\frac{\text{Ant.}}{\text{Cu}} = 1,90$: il est donc fort probable que la composition du produit réponde à $\text{Cu}(\text{CSN})_2 \cdot 2\text{Ant.}$, confirmée par son mode d'obtention, et ses analogies avec $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Ant.}$ et $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{Ant.}$ (voy. un prochain mémoire) ce qui conduirait à lui attribuer la constitution d'un cupritétrathiocyanate de cuivre tétrantipyrine $[\text{Cu}(\text{CSN})_4] (\text{Cu Ant.}_4)$.

Cette substance est aisément soluble dans le chloroforme, les solutions même très étendues sont douées d'une coloration rouge orange intense et ne se décomposent pas immédiatement: si dans une solution contenant des traces de cuivre, on verse de l'antipyrine, puis une solution de thiocyanate de potassium, et qu'on agite avec quelques gouttes de chloroforme, ce dernier se rassemble, coloré en rouge orange: cette réaction est très sensible, mais au bout d'un temps assez long, la coloration disparaît et il reste un dépôt blanchâtre de thiocyanate cuivreux.

Au sujet de thiocyanates de cuivre et pyramidon, Kolthoff et Hamer (18) signalent la formation d'un précipité violet lorsqu'on ajoute une solution de pyramidon, puis de thiocyanate alcalin à une solution de sel de cuivre; d'après les auteurs, la réaction est d'une très grande sensibilité, puisqu'on obtient une coloration violette encore nette pour 1 mg./lit. de cuivre.

D'après Martini, le précipité obtenu est gris brun.

Ayant répété les expériences de ces auteurs, j'ai constaté que l'addition d'une solution neutre de chlorure cuivrique à une solution de pyramidon et de thiocyanate de potassium donnait lieu à un précipité noir foncé présentant au microscope l'aspect de feuilles de fougère, et qui est, comme nous le préciserons plus loin, un complexe de Cu^{++} . Ce précipité se transforme très rapidement en complexe de Cu^+ , le passage de Cu^{++} à Cu^+ produit une oxydation du pyramidon en excès resté dans la liqueur, et lui donne une teinte violette caractéristique (teinte que l'on retrouve par exemple lors de l'oxydation du pyramidon par les sels ferriques en milieu aqueux), si bien que la teinte violette observée par les auteurs, dans les solutions très diluées de sels de cuivre, est due, non pas

au complexe de cuivre qui est noir, mais au pyramidon oxydé ; quant au fait que le précipité prenne lui-même après sa formation, une coloration violette, il s'explique aisément si l'on admet qu'il retient un peu de pyramidon dont l'oxydation, presque immédiate, lui communique la coloration en question. Lorsque la transformation du complexe est terminée, le précipité se dépose, et est devenu d'un blanc légèrement rosé, cependant que la liqueur surnageante, de violet foncé est devenue légèrement rougeâtre. Le précipité blanc est alors aisément filtrable : quoique en ayant l'aspect, ce n'est pas du thiocyanate cuivreux comme le pensaient les auteurs, car il donne à l'analyse :

	Cu 15,45	CSN 88,22	Pym 56,30
Calculé pour $\text{Cu}(\text{CSN})_2$, CSNH , Pym	15,51	CSNH 27,97	Pym 56,51

ce qui en fait un cuprodithiocyanate de pyramidon $[\text{Cu}(\text{CSN})_2](\text{PymH})$.

Ce complexe est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool et l'acétone insoluble dans l'éther ; il fond à 186° . Il se dissout dans l'ammoniaque en donnant une solution incolore qui bleuit à l'air.

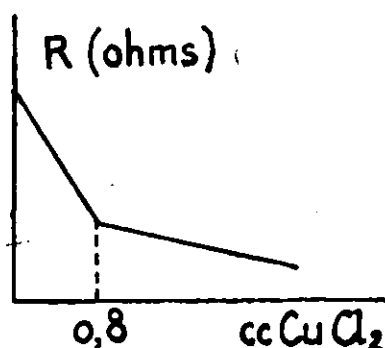
Sa quasi insolubilité, sa formation facile, le rendent apte à un dosage gravimétrique rapide de petites quantités de cuivre. La méthode utilisée se rapproche de celle de Rivot, mais alors que le précipité de CSNCu obtenu par Rivot contient 42,9 0/0 de cuivre, le précipité de $[\text{Cu}(\text{CSN})_2](\text{PymH})$ n'en contient que 15,51. Voici le mode opératoire.

Dans la solution à doser contenant des quantités de cuivre de l'ordre de 10 mg., on ajoute de l'acide acétique et un peu de pyramidon en poudre (si la liqueur n'était pas acidifiée, le pyramidon donnerait un sel basique de cuivre) : au bout de 20 minutes, le précipité noir d'abord formé est devenu blanc (transformation accélérée par l'acidité du milieu) et aisément filtrable ; on essore sur un creuset taré à fond poreux, lave avec un peu d'eau, puis un peu d'éther ; on sèche 15-20 minutes à $110-115^\circ$, puis on pèse. Ce procédé exige que le cuivre soit isolé préalablement des autres métaux (sauf alcalins, alcalinoterreux, Mg, Mn, Al), pouvant l'accompagner, ce qui en restreint évidemment la portée ; malgré tout il reste très pratique dans certains cas, particulièrement lorsque le cuivre est accompagné de substances organiques, car dans ce cas la méthode de Rivot peut conduire à des erreurs ; et si l'on veut utiliser la méthode électrolytique, l'élimination préalable des matières organiques est souvent longue et pénible.

Que pouvons-nous affirmer sur la constitution du précipité noir qui se forme tout d'abord ? Il ne peut être question de l'isoler pour en faire l'analyse, à cause de sa grande instabilité.

Le rapport $\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}}$ a été déterminé de la façon suivante : A 60 cm³ d'eau, j'ajoute 5 cm³ d'une solution N/1000 de thiocyanate de potassium, puis je verse, à l'aide d'une microburette, une solution de chlorure cuivrique contenant 20 g. de cuivre au litre ; je note la résistance de la solution en fonction du volume de solution cui-

vrique ajoutée ; la courbe est sensiblement une droite décroissante qui, au bout de 0,8 cm³, présente une cassure ainsi que le montre la figure



cm ³	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4
R.	167	153	139	125	112	107	102	98

La courbe prouve bien que lorsqu'on a ajouté 0,8 cm³ de solution cuivrique, la formation du précipité complexe est terminée, or :

cm³ 0,8 de sol. CuCl₂ contient 0,254 milliatome Cu
 cm³ 5 — CSNH — 0,50 CSN

on en déduit qu'on a sensiblement $\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}} = 2$.

Le rapport $\frac{\text{Cu}}{\text{Pym}}$ a été déterminé avec beaucoup moins de précision, de la façon suivante : on dissout dans l'eau une quantité connue de pyramidon, on ajoute le thiocyanate, puis 5 cm³ de la solution de chlorure de cuivre de titre connu : le précipité formé est essoré très rapidement, lavé une seule fois à l'eau, et dans le liquide clair, on dose le pyramidon non combiné à l'état de [Zn(CSN)₄] (Pym H)₂ par une méthode indiquée dans ce mémoire. J'ai trouvé ainsi les rapports suivants : 1,46 ; 1,3 ; 1,43, ce qui correspond probablement à $\frac{\text{Cu}}{\text{Pym}} = 1,50$; les chiffres trop faibles proviennent certainement du fait que le précipité a adsorbé du pyramidon (c'est ce pyramidon qui colore après son oxydation ultérieure le précipité en violet), ce qui donne, en définitive, des chiffres trop faibles lors de la détermination de la quantité de pyramidon non combiné. Le rapport 1,50 doit donc être admis avec réserve, réserve due à la méthode défectueuse d'analyse à laquelle nous sommes réduits.

En définitive, le complexe noir aurait la composition 3 Cu(CSN)₂, 2Pym aux molécules d'eau près.

Il est très instable, comme nous l'avons vu ; il se dissout en brun dans le chloroforme, dissolution complète si le chloroforme contient un peu de pyramidon. Ce fait permet de prévoir l'existence d'un autre complexe que j'ai, par la suite, préparé de la manière suivante :

En opérant de la même façon que pour la préparation du complexe noir précédent, mais en acidulant la solution par l'acide

chlorhydrique avant l'introduction du chlorure cuivrique, on obtient un précipité marron, de même apparence que le complexe d'antipyrine, mais encore plus instable : il s'agglomère facilement en une masse visqueuse, que l'on sépare ainsi du liquide dans lequel il a pris naissance, et que l'on dissout dans l'acétone : la solution obtenue a les mêmes propriétés que celles du complexe d'antipyrine et l'analyse se fait de la même façon. On trouve les rapports : $\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}} = 2,18$ $\frac{\text{Cu}}{\text{Pym}} = 0,92$, qui permettent de lui attribuer la formule $\text{Cu}(\text{CSN})_2\text{Pym}$.

Il est soluble en brun dans le chloroforme, et se décompose rapidement au contact de l'eau en donnant le complexe cuivreux blanc déjà signalé ; sa couleur correspond à celle du corps décrit par Martini.

Son aspect ressemble à celui du composé d'antipyrine, ce qui incite à lui attribuer la constitution $[\text{Cu}(\text{CSN})_4] (\text{Cu Pym}_2)$.

Quant au complexe noir, si l'on veut conserver la coordinence 2 du cuivre vis-à-vis du pyramidon (coordinence normale du cuivre et autres métaux envers cette base), et représenter le fait que le cuivre entre certainement dans la constitution d'un anion complexe, on pourra lui attribuer, la constitution $[\text{Cu}(\text{CSN})_3]_2 (\text{Cu Pym}_2)$, étayée par aucun fait précis, d'un cupritrithiocyanate de cuivre-dipyramidon.

Enfin, en dissolvant du chlorure cuivrique et du pyramidon dans l'acide chlorhydrique concentré des laboratoires (à 35 0/0 d'HCl), puis ajoutant une solution aqueuse concentrée de thiocyanate de potassium, on obtient des précipités gluants rouge noir, solubles dans l'acétone.

J'ai déterminé le rapport $\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}}$ dans ces solutions : les rapports obtenus varient entre 3 et 4, ce qui conduirait à admettre que l'on obtient des cupritrithiocyanates de pyramidon, de constitution analogue à celle des cuprichlorures (dont il sera question dans un prochain mémoire) contenant les anions $(\text{CuCl}_3)^-$ et $(\text{CuCl}_4)^{--}$.

En définitive, nous avons obtenu la combinaison $[\text{Cu}(\text{CSN})_2] (\text{Pym H})$ qui peut servir au dosage du cuivre ; nous avons obtenu, en formulant des réserves quant au pourcentage en base :

$\text{Cu}(\text{CSN})_2$ 2 Ant.
marron

$\text{Cu}(\text{CSN})_2$ Pym.
marron

$3\text{Cu}(\text{CSN})_2$ 2Pym
noir

Enfin, nous n'avons pu qu'entrevoir l'existence de cupritrithiocyanates de pyramidon ; ces recherches étant rendues très délicates par l'instabilité de la plupart des combinaisons obtenues.

Nous espérons que ce travail aura apporté une contribution utile à l'emploi, de plus en plus répandu, des complexes organiques en analyse et microanalyse minérale.

BIBLIOGRAPHIE (*).

(1) *Bibliographie des composés ferriques.*

- Chlorure : ASTRE-VIDAL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1911, 9, 836.
 Thiocyanate : BAIBIERI-PAMPANINI, *Atti R. Acad. Lincei*, Home. II 1910, 19, 591.
 Halogénures, thiocyanate : CALZOLARI, *Boll. Chim. farm.*, 1911, 60, 763.
 Perchlorate, chlorures : WEINLAND-SCHMID, *Arch. Pharm.*, 1923, 261, 4.
 Thiocyanates, Nitroprussiates : FOUCRY, *J. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 432.
 — DUESKY-KRAMETZ-TRTILEK, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1935, 7, 311 ; 1936, 8, 141 ; *Publ. fac. se. Univers. Masaryk*, 1936, 7, 223.

Application des thiocyanates à la détection ou au dosage colorimétrique du fer :

SENSI-TESTORI, *Ann. Chim. Appl.*, 1929, 19, 383. — VAN URK, *Pharm Weekblad*, 1916, 63, 1121.

Mesures magnétiques effectuées sur le chlorure et le perchlorate :

BERKMANN-ZOCHER, *Z. Phys. Chem.*, 1926, 124, 318. — LARS A. WELO, *Philos. Magazine*, t. 6, p. 481.

(2) *Bibliographie des composés du mercure.*

Halogénures : SCHUYTEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1897, 33, 821. — ASTRE-VILLE, *C. R.*, 1900, 130, 837 et 1256. — ASTRE-BÉCAMEL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1905, 33, 1084. — RAÏKOW-KÜLÜMOW, *Osterr. Chem. Z.*, 1905, 8, 445. — PADERI, *Arch. farmacologica speriment.*, 1918, 26, 359 ; 1919, 28, 113. — OLIVERI-MANDALA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1921, 51, 125. — RAONO, *Gazz. chim. Italiana*, 1938, 68, 741.

Oxydes : ASTRE-VILLE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1905, 33, 342.

Nitrates, nitrites : MOULIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1903, 21, 201.

(3) ASTRE-VIDAL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1911, 9, 309.

(4) RASCANU, *Ann. Scient. Univ. Jassy*, 1930, 16, 32 ; 1931, 16, 459. — MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, 39, 418.

(5) KOLB, *Z. anorg. Chem.*, 1913, 83, 143.

(6) WILKE DÖRFURT-SCHLIEPHAKE, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 170, 129.

(7) WILKE DÖRFURT-SCHLIEPHAKE, *Z. anorg. Chem.*, 1929, 183, 301.

(8) WILKE DÖRFURT-MÜHCK, *Z. anorg. Chem.*, 1929, 184, 121.

(9) FINNEMORE-COLVERT, *Pharm. J.*, 1913, 36, 762. — SCHUYTEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1897, 34, 933 ; 1897, 35, 836 ; 1898, 36, 172.

(10) PFEIFFER-WITKA, *Ber.*, 1915, 48, 1289. — GREENEAUM, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1929, 18, 784. — KAUFMANN, *D. R. P.*, 660.176, 1938.

(11) KAUFMANN, *D. R. P.* 660.620, 1938.

(12) KAUFMANN, *D. R. P.*, 602.760, 1934.

(13) KAUFMANN, *D. R. P.*, 652.712, 1937.

(14) SCHUYTEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1896, 82, 866.

(15) DUQUÉNOIS, *J. Pharm. Chim.*, 1937, 26, 353.

(16) MESNARD, *Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1936, 74, 35.

(17) SCHUYTEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1899, 1, 140.

(18) KOLTHOFF-HAMER, *Pharm. Weekblad*, 1924, 61, 1222.

(19) MARTINI, *Mikrochemie*, 1935, 16, 233.

(20) M. CUMMING-DEREK-BROCON, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1925, 44, 110.

(21) CAILLE-VIEL, *C. R.*, 1923, 176, 1759. — DUQUÉNOIS, *C. R.*, 1933, 197, 339. — DOLIQUE, *Bull. Soc. Pharm.*, 1934, 39, 418.

(22) MINGOIA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1931, 61, 458.

(23) KOLTHOFF-WOUTER BOSCH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1929, 48, 37.

(24) SPACU-DICK, *Z. anal. Chem.*, 1928, 73, 356.

(25) KORENMAN, *Z. anal. Chem.*, 1934, 93, 402.

(*) Cette bibliographie se rapporte à ce mémoire et aux 3 suivants.

- (26) ROSENTHALER, *Mikrochemie*, 1933, 13, 83. — DUESKY-TRTILEK, *Chem. Listy Veda Prumysl*, 1935, 20, 76. — SCOTT-ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2541. — DWYER, *Austral. chem. Inst.*, 1937, 4, 26. — SPACU-SUCIU, *Z. anal. Chem.*, 1929, 77, 340. — MOHR-OHLE, *Z. anal. Chem.*, 1937, 109, 1.
- (27) KAUFMANN-LIEBE, *Ber.*, 1923, 53, 2614.
- (28) OSTWALD, *Z. Phys. Chem.*, 1889, 4, 333.
- (29) WALDEN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 47, 34.
- (30) AMIEL, *C. R.*, 1934, 169, 51 et 201.
- (31) FERRARI et GIORGI, *Atti Acad. Lincei*, 1929, 10, 522.
- (32) FERRARI et GIORGI, *Atti Acad. Lincei*, 1929, 9, 1134.
- (33) GROSSMANN et SCHÜCK, *Z. anorg. Chem.*, 1906, 50, 13.
- (34) MORGAN et BURSTALL, *J. Chem. Soc.*, 1927, 131, 1259.
- (35) SIMON et GLAUNER, *Z. anorg. Chem.*, 1930, 186, 177.
- (36) P. JOE, *C. R.*, 1932, 196, 181. — C. DUVAL, *C. R.*, 1935, 200, 934. — GROH, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 146, 305.
- (37) PERCIVAL-WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1929, 7, 1505.
- (38) WOYNOFF, *Chem. Z.*, 1931, 55, 914.
- (39) GUTZBIT, *Helv. Chim. Acta*, 1929, 12, 713.
- (40) MARTINI, *Mikrochemie*, 1930, 8, 144.
- (41) FUSAROLI, *Atti del X^e Congrès intern. di chimica*, Rome, 1938, V, 825.

(Laboratoire d'Analyse et Mesures chimiques.
Faculté des Sciences de Paris.)

N° 91. — Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramldon (2^e mémoire). Sels d'acides oxygénés et de métaux divalents; par Pierre SOUCHAY.

(5.2.1940.)

Le début du mémoire précédent renferme une bibliographie complète des travaux effectués jusqu'ici sur ces complexes métalliques.

Si nous voulons tirer quelque profit de l'étude d'un complexe, il importe tout d'abord de fixer sa constitution : pour cela, j'ai utilisé des méthodes de transport. Tous les complexes que j'ai préparés jusqu'ici étant imparfaits, les expériences de transport n'ont pu être effectuées en milieu aqueux ; j'ai surtout opéré en milieux alcoolique et acétonique. Avant toute chose, je commencerai par indiquer la méthode et l'appareillage utilisés, ainsi que les hypothèses de départ (*).

**1. Applications des mesures de transports des ions
à la détermination de la structure des complexes.**

Soit MX_2, xA la formule brute du complexe dont nous voulons déterminer la constitution : M est un métal bivalent, X un halogène ou un radical monovalent ; A est une molécule dipôle : dans le cas

(*) Il est bon d'exposer ces choses définitivement dès le début, même si nous sommes obligés d'anticiper sur certains résultats, car nous aurons, par la suite, continuellement à nous y reporter.

qui nous intéresse, ce sera de l'antipyrine (Ant), de l'aminopyrine (Am) ou du pyramidon (Pym).

M. faisant partie dans le cas général à la fois de l'anion et du cation, la formule développée d'un tel corps s'écrira :

$(M^aX^b)(M^cX^d)^n$. En divisant chacun des exposants de M ou X par γ^n , cette formule peut se mettre sous la forme : $(M^aX^b)^- (MX^c)^+$ où a, b, c seront des fractions simples ou des entiers, ces quantités satisfaisant aux relations évidentes.

$b > 2a$ puisque $(M^aX^b)^-$ est un anion

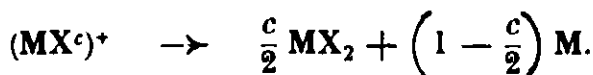
$c < 2$ puisque $(MX^c)^+$ est un cation

$b + c = 2(a + 1)$. (Dans la notation utilisée, les signes + ou — indiquent la nature de l'ion, mais n'indiquent rien sur sa valence).

Nous avons laissé de côté les molécules A dont nous étudierons ultérieurement la répartition entre l'anion et le cation.

Soumettons à l'électrolyse dans un appareil à transport, dont le modèle est décrit plus loin, une telle molécule complexe : dans le cas actuel, l'électrolyse aura lieu dans l'alcool absolu, ou parfois dans l'acétone ; de plus, il est absolument nécessaire d'ajouter à la solution de complexe qu'on va électrolyser, un peu de produit A ; en effet, en plus des produits M et X qui se déposent sur les électrodes, il se forme, au voisinage de celles-ci des molécules MX_2 dont les ions prendront également part au transport du courant, et comme ces molécules n'ont pas nécessairement la même constitution que les molécules $MX_{2-x}A$, les résultats des mesures s'en trouveraient altérés, d'où la nécessité de l'adjonction de produit A qui transforme MX_2 en $MX_{2-x}A$ (si toutefois x ne peut prendre qu'une seule valeur) ; les quantités de A ainsi ajoutées ne doivent pas être exagérées, car elles provoqueraient une diminution notable de solubilité des complexes, solubilités qu'on n'a pas intérêt à diminuer, car elles sont faibles en général, ce qui fait qu'il passe fort peu de courant dans les solutions étudiées, d'où la nécessité de prolonger le passage du courant, et les inconvénients qui en découlent (évaporation, diffusion).

Soit n le nombre de transport de l'anion ; celui du cation sera évidemment $(1-n)$. Lorsque nous ferons passer 1 Faraday dans l'appareil, $\frac{n}{2-c}$ ions $(MX^c)^+$ seront libérés dans le compartiment cathodique et $\frac{1-n}{2-c}$ dans le compartiment anodique ; ces ions se dirigeront vers la cathode, et au contact de celle-ci, déposeront le métal M selon la réaction probable :



Chaque ion $(MX^c)^+$ prenant naissance dans le compartiment cathodique, appauvrira donc celui-ci de $\left(1 - \frac{c}{2}\right)$ atomes de métal, soit, pour 1 Faraday : $\frac{n}{2-c} \left(1 - \frac{c}{2}\right)$.

Chaque ion $(MX_c)^+$ prenant naissance dans le compartiment anodique enrichira le compartiment cathodique de $\frac{c}{2}$ atomes de M, soit, pour 1 Faraday $\frac{1-n}{2-c} \frac{c}{2}$; l'appauvrissement résultant du compartiment cathodique dû au transport du cation sera donc :

$$\frac{n}{2-c} \left(1 - \frac{c}{2}\right) - \frac{c}{2} \frac{1-n}{2-c} = \frac{n - \frac{c}{2}}{2-c}$$

Si nous considérons maintenant le transport des anions, nous voyons que lorsque nous ferons passer 1 Faraday dans l'appareil, $\frac{n}{2-c}$ ions (M^+X^-) seront libérés dans le compartiment cathodique; ces ions, quittant le compartiment en question, créeront un appauvrissement de ce compartiment se chiffrant à $\frac{na}{2-c}$ atomes de M.

L'appauvrissement total du compartiment cathodique dû au transport tant des anions que des cations sera :

$$\Phi = \frac{n - \frac{c}{2}}{2-c} + \frac{na}{2-c}; \text{ on en déduit :}$$

$$(1) \quad a = \left[\frac{1}{n} \Phi (2-c) + \frac{c}{2} \right] - 1.$$

Cette relation renferme trop d'inconnues pour être utilisable sous cette forme; il nous faut faire quelques hypothèses, qui d'ailleurs se trouveront ultérieurement vérifiées par la concordance des résultats obtenus :

1° Nous verrons que le cation renferme toujours une ou plusieurs molécules de A; si nous admettons une règle analogue à celle d'Ostwald (28) pour les solutions aqueuses, à savoir que la mobilité d'un ion tend vers une valeur limite lorsqu'il renferme un nombre d'atomes supérieur à une valeur donnée, nous poserons que la mobilité des cathions étudiés est constante, quelle que soit leur nature.

Il nous faut maintenant déterminer la valeur de la mobilité de tels cathions : pour ce faire, j'ai effectué des mesures de nombres de transports sur le complexe $(NO_3)_2Co_2Pym$ que l'on doit écrire $(CoPym_2)(NO_3)_2$, ainsi que nous le verrons; les nombres de transport des ions étant connus, il est facile d'en déduire la mobilité de l'ion $(CoPym_2)$, soit 21,4 et par suite de tous les cathions semblables, puisque la mobilité de $(NO_3)^-$ est connue. Faisons, à ce propos, une remarque : les mesures de transport se font à une certaine concentration, alors que la mobilité d'un ion est définie pour une dilution infinie; par conséquent, pour que les résultats obtenus relatifs à la mobilité de l'ion complexe que l'on cherche soient valables, il faudrait que le nombre de transport (depuis la concen-

tration où l'on opère la mesure, jusqu'à la concentration 0) de l'ion considéré, fût indépendant de la concentration : dans la réalité, il doit y avoir un faible écart, mais, en l'absence d'autre méthode, nous adopterons, pour la mobilité, la valeur trouvée, à partir du nombre de transport mesuré, d'autant plus que les erreurs expérimentales, provenant du peu de solubilité des complexes étudiés (et par suite de la nécessité de faire passer longtemps le courant) sont certainement supérieures à celle découlant de l'approximation utilisée.

Enfin, il nous faut déterminer l'ordre de grandeur de la mobilité d'un anion complexe du type $(M^aX^b)^-$, par exemple $(CoCl_4)^{-}$; pour cela, j'ai préparé le cobaltotétrachlorure d'antipyrine $(CoCl_4)(AntH)_2 \cdot 3H_2O$, dont la constitution est basée, d'une part sur son mode de formation (chlorure de cobalt + acide chlorhydrique + Ant.), d'autre part sur le fait que l'électrolyse d'un tel complexe en solution alcoolique ne donne que des traces de cobalt à la cathode; des mesures de nombres de transports effectuées en solution alcoolique (pour le détail, le lecteur se reportera au prochain mémoire) permettent de connaître les nombres de transport des ions de ce sel : si l'on admet que la mobilité d'un ion tel que $(AntH)$ est de même ordre que celle d'un ion du type $(CoPym_2)^{(*)}$ qui a été précédemment mesurée, on en déduit sans peine l'ordre de grandeur de la mobilité de l'anion complexe, et des anions de constitution voisine, soit 26,1.

2° Ces considérations un peu longues vont nous amener à une conclusion importante relative à la valeur de n : comparons les valeurs des mobilités obtenues dans l'alcool ou l'acétone pour le type d'anion précédent et différents anions, données par divers auteurs, en particulier Walden (29), nous voyons que ces valeurs sont toutes du même ordre de grandeur.

Exemples ($t = 25^\circ$) :

1) Alcool	I^- 26,4	$(NO_3)^-$ 25,8	Br^- 22,2	Cl^- 21,2	$(CoCl_4)^{-}$ 26,1
2) Acétone	$(ClO_4)^-$ 116,0	I^- 116,0	Cl^- 103,1.		

Si nous adoptons provisoirement, pour valeur moyenne des mobilités dans l'alcool le nombre : 24 en ce qui concerne l'anion, nous obtiendrons (sachant que la mobilité du cation est 21,4), pour valeur moyenne de n , le nombre $\frac{24}{24 + 21,4} = 0,53$.

En adoptant, en première approximation, cette valeur de n , nous voyons que l'équation (I) se réduit à une relation entre a et c , si l'on a mesuré φ ; en principe, nous ne pourrions donc déterminer a puisque nous n'avons qu'une seule relation entre 2 inconnues; mais, en réalité, les solutions telles que c soit différent de 0 sont

(*) Cette hypothèse n'est certainement que grossièrement approchée, si l'on considère la nature spéciale de l'ion H^+ , mais elle est suffisante, car pour le moment, nous ne demandons qu'un ordre de grandeur: des mesures effectuées sur d'autres complexes fixeront d'une manière plus précise la valeur de la mobilité de $CoCl_4^{--}$.

fort improbables, et nous verrons, à propos de chaque cas particulier, que nous sommes conduits à les rejeter.

Quoi qu'il en soit, l'approximation faite en posant $n=0,53$ se trouve légitimée : elle permet, en général, de calculer a et c ; connaissant ensuite a et c , nous les remplacerons par leurs valeurs exactes dans l'équation (I), ce qui, par un calcul inverse du précédent, permettra de calculer n avec précision (du moins avec la précision compatible avec les erreurs d'expérience); naturellement, b est relié à a et c par la relation déjà signalée :

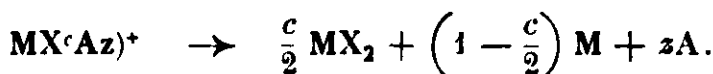
$$b = 2(a + 1) - c.$$

Lorsque la répartition du métal M entre l'anion et le cation aura été fixée, il faudra déterminer la répartition des molécules neutres A entre l'anion et le cation. Le complexe, de formule brute : $\text{MX}_2, x\text{A}$, s'écrira en réalité :

$[\text{M}^a\text{X}^b\text{A}^y]^- [\text{MX}^c\text{A}^z]^+$, avec les relations évidentes :

$$b + c = 2(a + 1) \quad y + z = x(a + 1).$$

Soit n le nombre de transport de l'anion : lorsque nous ferons passer 1 Faraday dans l'appareil, $\frac{n}{2-c}$ ions $(\text{MX}^c\text{A}^z)^+$ seront libérés dans le compartiment cathodique, et $\frac{1-n}{2-c}$ dans le compartiment anodique ; ces ions se dirigeront vers la cathode, et au contact de celle-ci, déposeront le métal selon la réaction probable :



Par suite, chaque ion $(\text{MX}^c\text{A}^z)^+$ prenant naissance dans le compartiment cathodique, n'aura aucune influence sur la concentration en substance A dans ce compartiment (*). Chaque ion $(\text{MX}^c\text{A}^z)^+$ prenant naissance dans le compartiment anodique, enrichira le compartiment cathodique de $z\text{A}$, soit, pour 1 Faraday :

$$\frac{1-n}{2-c} z \text{ molécules de A}.$$

Si nous considérons maintenant le transport des anions, nous voyons que, lorsque nous ferons passer 1 Faraday dans l'appareil, $\frac{n}{2-c}$ ions $(\text{M}^a\text{X}^b\text{A}^y)^-$ seront libérés dans le compartiment

(*) Sous la réserve que, la molécule A n'aura subi aucune transformation chimique, dans lequel cas elle pourrait se déposer sur les électrodes sous une nouvelle forme chimique, et nos raisonnements seraient complètement faussés; il nous faudra donc s'assurer qu'il ne s'est pas déposé de substance A ou l'un quelconque de ses produits de transformation.

cathodique et le quitteront, créant un appauvrissement en molécules A se chiffrant à :

$$\frac{n}{2-c} \gamma \text{ mol. de A.}$$

Au total, l'enrichissement en molécules A du compartiment cathodique se chiffre par :

$$\mu = \frac{z(1-n) - \gamma n}{2-c} \text{ mol. de A, ce qui, en substituant } z \text{ par sa valeur tirée de la relation : } \gamma + z = x(a+1) \text{ donne :}$$

$$\text{II) } \gamma = x(a+1)(1-n) - \mu(2-c).$$

γ , et par suite z pourront donc être déterminés si on a déterminé, préalablement, a et c .

Appareillage.

La cellule utilisée se compose de 2 compartiments séparés par un tube médian d'au moins 1 cm. de diamètre, et le moins long possible (soit 7,5 cm.) afin de faciliter le passage du courant, avec 2 robinets aussi rapprochés que possible des compartiments, et d'ouverture très large ; ces robinets seront ouverts pendant le passage du courant. Quant aux compartiments, ils mesurent 8 cm. de hauteur effective et 2,2 cm. de diamètre intérieur ; ils sont terminés chacun par un petit robinet permettant l'évacuation de leur contenu. L'appareil pouvant être mis dans un thermostat pendant les mesures, il est nécessaire que le liquide du thermostat ne mouille pas l'extrémité du tube d'évacuation ; pour ce faire, on l'entourera, durant le séjour dans le thermostat, d'une petite gaine en caout-

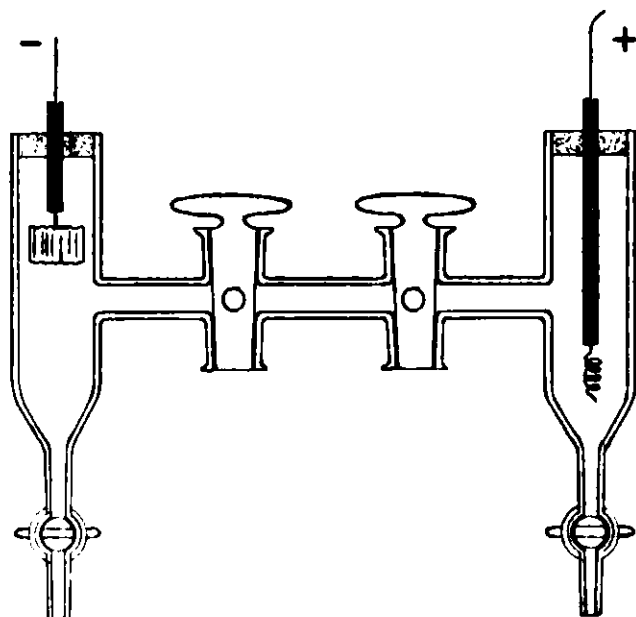


Fig. 1.

chouc. Chaque compartiment peut être considéré comme formé de 2 parties : la partie supérieure dont les cotes des points sont supérieurs à la cote du tube médian, et la partie inférieure. Dans quelle

région doit-on placer les électrodes ? Remarquons qu'à la cathode, il y a presque toujours diminution de la concentration en métal, donc diminution de densité ; la cathode sera par suite placée à la partie supérieure du compartiment cathodique (une disposition contraire serait absurde, car elle favoriserait la diffusion) ; au contraire, si le métal entre partiellement dans l'anion, il arrive au contact de l'anode sans se déposer, et tend à augmenter la concentration, donc la densité ; par suite, l'anode doit, dans beaucoup de cas, être placée à la partie inférieure de son compartiment (*) ; il restera naturellement à confirmer ces assertions dans chaque cas d'espèce.

Après le passage du courant, on recueillera le liquide de la partie inférieure du compartiment anodique (dans le cas de la disposition indiquée ci-dessus), puis le liquide de la partie supérieure du compartiment cathodique, en lavant ce dernier avec 1 cm³ du liquide de la partie inférieure qu'on ajoutera au liquide déjà recueilli de la partie supérieure. Cette opération doit se faire très vite, à cause de l'évaporation rapide du solvant employé, et le transvasement du liquide de l'appareil se fera dans un petit vase à goulot étroit qu'on pèsera immédiatement.

Les électrodes sont en argent, à moins d'indications contraires : la cathode est en forme de petite plaque ondulée, l'anode en forme d'hélice, et sa tige isolée à l'aide d'un petit tube de verre ; elles sont réunies aux fils d'arrivée du courant par des serre-fils. En série avec l'appareil se trouvent un milliampèremètre et un voltmètre à sulfate de cuivre qui sert à mesurer la quantité de courant.

Le cas échéant, on pourra ajouter au montage une résistance montée en potentiomètre : dans le cas actuel, on n'utilisera pas une telle résistance, car 110 v. sont nécessaires, à cause de la faible conductibilité des solutions étudiées ; une telle différence de potentiel produit des intensités variant entre 2,5 et 10 milliampères ; un voltage supérieur ne paraît pas souhaitable, à cause de l'échauffement qu'il produirait.

Chaque compartiment est fermé, à la partie supérieure, par un bouchon de liège qu'on aura préalablement imprégné d'une dissolution de caoutchouc puis séché ; l'étanchéité complète sera réalisée, au besoin, par le masticage des bouchons ; le bouchon fermant le compartiment cathodique sera percé d'un trou de très faible diamètre permettant l'évacuation des gaz qui pourraient éventuellement se former à la cathode.

Les pertes en métal, et en molécules A se déterminent, naturellement, comme dans toutes les expériences de transport, en analysant les contenus des divers compartiments, avant et après le passage du courant. Dans mes expériences, j'ai déterminé la perte en métal dans le compartiment cathodique, et la perte en molécules A dans le compartiment anodique.

La méthode de détermination de structure des autocomplexes

(*) Dans ce raisonnement sommaire, nous n'avons pas tenu compte du transport des molécules A, qui ne semble pas influer sensiblement sur la densité de la solution.

que je viens d'exposer peut paraître d'une application délicate : elle offre un grand avantage, c'est celui de déterminer à la fois la structure du complexe, et la mobilité de ses ions, moyennant quelques hypothèses de départ, que j'ai exposées, et qui se trouvent parfaitement légitimes ; en opérant soigneusement, on arrive presque toujours rapidement au but poursuivi.

2° Méthodes d'analyse utilisées.

Les anions halogènes ou $(\text{CSN})^-$ sont dosés à l'état de sels d'argent en milieu acidulé par l'acide nitrique ; il faut prendre la précaution d'opérer en liqueur pas trop concentrée, sans quoi on risquerait de former de petites quantités de complexes d'argent ; il ne faut pas chauffer le précipité de sel d'argent, car ce sel serait réduit par l'antipyrine ou le pyramidon restés en solution.

Le dosage du cadmium, du zinc et du cuivre se fait selon des modes que j'ai indiqués dans le mémoire précédent.

Le dosage gravimétrique du manganèse se fait à l'état de sulfate, et donne de bons résultats : la substance (0,7 g. environ) est traitée par quelques gouttes d'acide sulfurique dans un creuset, et chauffée au bain-d'air ; lorsque l'excès d'acide est presque entièrement évaporé, on calcine, puis reprend par 2-3 gouttes d'acide sulfurique à température modérée.

S'il s'agit d'une solution, comme dans les expériences de transport, la liqueur est évaporée en présence de 1-3 cm³ d'acide sulfurique, puis on applique le traitement précédent.

Le nickel est dosé par électrolyse, après destruction du complexe par l'acide sulfurique.

La détermination du cobalt se fait comme pour le manganèse, mais la calcination est plus difficile : il faut reprendre plusieurs fois par l'acide sulfurique et calciner à nouveau. Dans les expériences de transport, j'ai employé pour un tel dosage une méthode identique à celle utilisée pour le dosage du zinc : la liqueur est évaporée à 100° ; le résidu est repris par l'eau, et la solution obtenue traitée comme s'il s'agissait de doser du zinc par la méthode que j'ai indiquée dans le mémoire précédent : on obtient ainsi la combinaison (*) $[\text{Co}(\text{CSN})_4(\text{PymH}_2)]$ que l'on sèche et pèse ; il est indiqué ici d'opérer en liqueur pas trop diluée si l'on veut obtenir des résultats précis.

Le pyramidon est dosé à l'état de $[\text{Zn}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$ selon une méthode antérieurement indiquée ; l'antipyrine et l'aminoantipyrine sont dosés à l'état de silicotungstate (une publication ultérieure donnera des détails sur ce mode de dosage).

3° Propriétés générales de ces complexes.

Ces combinaisons sont cristallines, mais il est difficile en général de les obtenir en cristaux de grandes dimensions, et dans ces

(*) Il sera question, plus en détail, de cette combinaison dans un prochain mémoire.

rare cas, les cristaux sont fragiles, ce qui est en relation fort probablement avec la grosseur du cation ne permettant qu'une tractions relativement faible entre les ions de signes contraires. Elles sont totalement dissociées en solution aqueuse, ce que j'ai vérifié par des mesures de conductibilité : la conductibilité du complexe, même en présence d'un assez fort excès de base organique, est égale à la somme des conductibilités des constituants, à concentrations égales. Lorsque la base organique est en très grand excès, cependant, la conductibilité diffère, mais cela tient à la viscosité des solutions de ces bases, qui diminue la vitesse des ions.

Ceci ne s'applique cependant pas aux solutions de sels cuivriques, qui en présence d'antipyrine, présentent une couleur particulière, indiquant la formation d'un ion complexe, sinon très stable, du moins certain.

La solubilité dans l'alcool, l'acétone est variable, mais elles sont presque toutes insolubles dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et l'éther.

A) Nitrates.

Ces complexes sont faciles à obtenir; leur stabilité est variable. Le métal affecte vis-à-vis de l'antipyrine une coordinence inférieure, puisqu'elle ne dépasse pas 2. Certains renferment des molécules d'eau qui ne partent qu'en modifiant profondément l'aspect du complexe, ce qui permet de les considérer comme étant de constitution.

Schuyten (9) a préparé des salicylates de métaux et d'antipyrine, et il est curieux de constater que leurs formules sont tout à fait analogues à celles de nitrates : en particulier, aux nitrates anhydres (Cd, Zn) correspondent des salicylates anhydres, aux nitrates hydratés (Co, Ni, Mn) correspondent des salicylates hydratés. Il existe une différence pour le cobalt : le nitrate renferme 2 molécules d'antipyrine, le salicylate une seule.

Les nitrates préparés avec le pyramidon en renferment tous 2 molécules : comme tous les cations renfermant du pyramidon n'en contiennent jamais plus de 2 molécules, nous voyons que le métal possède sa coordinence maxima, qui est de 4 (chaque molécule de pyramidon ou aminoantipyrine étant bicoordonnée).

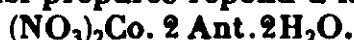


Il peut être préparé de la même façon que les combinaisons analogues de Ni et Mn : on obtient ainsi des agrégats de cristaux violets assez gros, mais le rendement n'est guère satisfaisant ; le procédé suivant conduit à un bon rendement :

Pulvériser du nitrate de cobalt cristallisé et l'exposer 8 jours, sous une cloche, en présence de chlorure de calcium ; l'ajouter par petites portions à une solution chloroformique concentrée d'antipyrine ; agiter. Le sel de cobalt se dissout en donnant une colora-

tion violette intense ; à partir du moment où le nitrate de cobalt se dissoudra plus difficilement, en ajouter encore une quantité environ le 1/4 de celle qu'on a ajouté jusqu'alors ; agiter énergiquement et laisser reposer 3 jours. Au bout de ce temps, un abondant dépôt violet foncé s'est formé ; on ajoute alors de l'antipyrine en poudre pour transformer le nitrate de cobalt non combiné ; on abandonne encore 1 jour, puis essore énergiquement en lavant au chloroforme. On sèche à l'air, puis sur chlorure de calcium.

La combinaison ainsi préparée répond à la formule :



Trouvé	Co 9,93	Ant 63,79	H ₂ O 6,11
Calculé	Co 9,90	Ant 62,82	H ₂ O 6,05.

Poudre cristalline d'une jolie teinte rose vif violacé. A 84°, elle subit une première fusion aqueuse ; en chauffant vers 110° on arrive à lui faire perdre presque toute son eau ; les dernières traces sont difficiles à éliminer parce qu'elles sont fortement fixées, et aussi parce que le produit $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 2 \text{Ant}$ provenant de la déshydratation forme une couche imperméable ; il y a toujours décomposition partielle simultanée du complexe, car lorsqu'on dissout le produit de la déshydratation dans l'eau, on obtient un trouble brunâtre ; en opérant la déshydratation sous le vide de la trompe à eau vers 95°, on obtient le départ complet de l'eau sans décomposition. On recueille alors le composé $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 2 \text{Ant}$ qui est une poudre d'un joli violet foncé, ne se réhydratant pas sensiblement dans l'atmosphère. Les faits indiqués ci-dessus semblent bien montrer que, dans $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 2 \text{Ant} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ l'eau est bien de l'eau de constitution, ce qui tend à lui attribuer la structure d'un nitrate de cobalt-diantipyrine-dihydrate $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Ant}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{smallmatrix} \right] (\text{NO}_3)_2$.

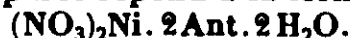
Le complexe $(\text{Co Ant}_2)(\text{NO}_3)_2$ fond à 168°.

Le complexe hydraté est facilement soluble dans l'alcool et l'acétone, insoluble dans le chloroforme, mais soluble dans ce solvant en présence d'antipyrine ; lorsque, par suite d'une préparation défectueuse, il contient de petites quantités de nitrate de cobalt non combiné, il déflagre vers 120°, en dégageant d'épaisses fumées âcres.



Dans 60 cm³ d'alcool amylique, dissoudre 20 g. d'antipyrine, puis ajouter 15 g. de nitrate de nickel cristallisé ; chauffer presque à l'ébullition pour dissoudre, puis laisser reposer. Au bout de quelques heures, se forme un abondant dépôt cristallin jaune qu'on essore et lave à l'alcool amylique. On expose ensuite à l'air, jusqu'à disparition d'odeur d'alcool amylique, puis laisse une nuit sur chlorure de calcium ; le rendement est très bon.

La combinaison préparée répond à la formule :



Trouvé	Ni 9,97	9,89	Ant 63,10	63,17	H ₂ O 6,19	6,14
Calculé	Ni 9,90		Ant 63,19		H ₂ O 6,06	

Poudre jaune verdâtre, soluble en vert dans l'alcool, en vert jaune dans l'acétone, en vert jaune dans le chloroforme contenant de l'antipyrine.

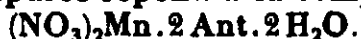
A 109-110°, ce composé perd son eau en donnant des plaques bistre foncé de la combinaison $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 2\text{Ant}$. Ces plaques absorbent assez rapidement l'humidité atmosphérique en régénérant la combinaison hydratée primitive sous une forme plus ou moins pure, ce que la combinaison de cobalt ne faisait qu'à un degré beaucoup moindre; elles fondent à 192° en un liquide brun rougeâtre.

c) *Nitrate de manganèse et antipyrine* $\left[\text{Mn} \frac{\text{Ant}_2}{(\text{H}_2\text{O})_2} \right] (\text{NO}_3)_2$.

Le mode de préparation est identique à celui de la combinaison précédente, il suffit de remplacer le nitrate de nickel par le nitrate de manganèse.

Lors des préparations de ce genre, il peut arriver que le liquide se sépare en 2 couches, la couche inférieure étant due à l'eau de cristallisation du sel minéral employé; dans ce cas, il suffirait d'ajouter un peu d'antipyrine, qui provoquera la miscibilité des 2 couches; ne pas employer d'antipyrine en excès, sans quoi, le complexe, en cristallisant, serait mélangé d'antipyrine.

La combinaison préparée répond à la composition :



Trouvé	Mn 9,28	9,28	Ant 63,75	63,90	H ₂ O 6,02	5,98
Calculé	Mn 9,30		Ant 63,63		H ₂ O 6,09	

Poudre cristalline blanche fondant à 80°; maintenue un certain temps un peu au-dessus de cette température, elle perd son eau, mais ne redevient pas solide, après départ de l'eau, contrairement aux combinaisons analogues de cobalt et nickel, elle devient visqueuse, puis brunit; elle est moins stable que les précédentes.

Aisément soluble dans l'alcool et l'acétone, soluble dans le chloroforme.

d) *Nitrate de zinc et antipyrine* $(\text{ZnAnt}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Même mode de préparation que précédemment; chauffer avec précaution, et le moins longtemps possible, sans quoi le composé que l'on se propose d'obtenir serait coloré légèrement en rose, coloration due à un commencement de décomposition.

Il répond à la composition : $(\text{NO}_3)_2\text{Zn} \cdot 2\text{Ant}$.

Trouvé	Zn 11,47	11,45	Ant 66,66	66,60	Calculé	Zn 11,50	Ant 66,54
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Cristaux grenus blancs ou légèrement rosés, assez peu solubles dans l'alcool et l'acétone, très peu solubles dans le chloroforme.

Au-dessus de 120°, ils brunissent, puis donnent un liquide rougeâtre, avec dégagement de vapeurs nitreuses.

e) *Nitrate de cadmium et antipyrine* $(\text{CdAnt}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Mode de préparation identique.

Trouvé	Cd 18,32	18,24	Ant 61,11	60,99	Calculé	Cd 18,30	Ant 61,03
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, cette combinaison est anhydre, de même que celles de zinc et de cuivre.

Poudre cristalline blanche, stable, soluble dans l'alcool, et le chloroforme, peu soluble dans l'acétone; elle fond, après recristallisation dans l'acétone, peu nettement à 127-128°.

f) *Nitrate de cuivre et antipyrine* $(\text{CuAnt}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Mode de préparation identique.

Trouvé	Cu 11,36	11,34	Ant 66,40	67,04	Calculé	Cu 11,20	Ant 66,54
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Petits cristaux vert vif, fondant à 181° en noircissant.

Ce composé, lorsqu'il est pur, se dissout lentement dans l'eau en donnant une solution limpide d'un bleu très clair; très souvent, la solution est légèrement trouble par suite de la présence d'une petite quantité d'impureté (complexe cuivreux?) qu'on peut éliminer par recristallisation du complexe dans l'alcool butylique.

Si l'on ajoute de l'antipyrine à la solution aqueuse, cette dernière prend une coloration vert émeraude: ceci est dû au fait que l'ion complexe $(\text{CuAnt}_2)^{++}$ est plus stable que les ions de même nature mais provenant de métaux différents; par suite, il peut exister en certaine proportion, en solution aqueuse, en présence d'un excès d'antipyrine.

L'ion $(\text{CuAnt}_2)^{++}$ étant plus coloré, et d'une couleur différente de l'ion cuivre simple, il est sans doute possible d'étudier, par des mesures spectrophotométriques, l'équilibre:

$\text{Cu}^{++} + 2\text{Ant} \rightleftharpoons (\text{CuAnt}_2)^{++}$; de telles mesures permettraient également de vérifier si c'est bien l'ion $(\text{CuAnt}_2)^{++}$ qui existe en solution aqueuse, ou un autre ion renfermant un rapport $\frac{\text{Ant}}{\text{Cu}}$ différent de 2, nous reviendrons peut-être sur cette question.

La combinaison étudiée est insoluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud qui se colore en vert jaune; peu soluble dans l'acétone qui se colore en vert clair.

g) *Nitrate de cobalt et pyramidon* $(\text{CoPym}_2)\text{NO}_3)_2$.

En mélangeant des solutions acétoniques concentrées de nitrate de cobalt, et de pyramidon, on obtient très aisément un précipité

rose clair qu'on lave à l'acétone et qui répond à la composition : $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 2\text{Pym}$.

Trouvé	Co 9,12	9,13	Pym 72,00	71,98	Calculé	Co 9,11	Pym 71,72
--------	---------	------	-----------	-------	---------	---------	-----------

Poudre cristalline rose clair, très peu soluble dans l'acétone et l'eau, soluble dans l'alcool (9,27 0/0 en poids à 21°), insoluble dans le chloroforme même si celui-ci renferme du pyramidon.

Il fond peu nettement vers 112°, en un liquide visqueux violacé, et se décompose, en noircissant, à une température plus élevée.

Il s'agit sans aucun doute d'un sel normal de cobalt, et on doit l'écrire : $(\text{CoPym}_2)(\text{NO}_3)_2$. Partant de cette hypothèse, et aussi du fait que ce corps est notablement soluble dans l'alcool, qu'il s'obtient facilement à l'état de pureté en grandes quantités, je l'ai utilisé pour déterminer, à l'aide de mesures de transports (*), la mobilité du cation complexe (CoPym_2) et, partant, la mobilité de tous les cations analogues (voy. hypothèses faites au début de ce mémoire); cette mobilité nous fournira une base de départ pour les recherches ultérieures effectuées, sur la constitution et la mobilité des anions complexes, au cours de ce mémoire, et surtout des mémoires ultérieurs.

Voici le détail du mode opératoire :

Intensité : voisine de 4 1/2 milliampères. Temps : 8 heures. Poids de cuivre déposé : 38,5 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — Nous rappelons que Co est dosé à l'état de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$ de poids mol. : 755).

Recueilli 9812 mg. de liq. auxquels correspondent 898,7 mg. de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH}_2)$.

Primitivement, une prise de liq. de 9802 mg. a donné un poids de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$ qui, rapporté à 9.812 mg. de liq. se chiffre à 1058,6 mg.

La perte, évaluée en atomes de Co, et pour 1 Faraday, sera :

$$\frac{(1.058,6 - 808,7) \times 31.800}{755 \times 38,5 \times 1.000} = 0,2613.$$

Si, dans la formule (I), nous faisons, par hypothèse, $a=c=0$, nous obtenons $n=0,5466$; la mobilité de $(\text{NO}_3)^-$ étant 25,8, on en déduit la mobilité de $(\text{CoPym}_2)^{++}$, soit : 21,4.

Pour ne pas encombrer cet exposé, nous ne reproduirons pas les calculs d'erreurs, mais il est facile de voir que le dernier chiffre n'est pas certain.

Analyse du compartiment anodique. — Nous allons maintenant renforcer notre hypothèse selon laquelle le complexe a bien la constitution que nous lui avons d'abord attribuée : s'il en est bien

(*) A moins d'indications contraires, les mesures se font à 25° pour pouvoir être comparées aux mesures de Walden. Si d'ailleurs on opérât à une température différente de 25°. on pourrait facilement ramener les résultats obtenus à $t=25^\circ$, car on sait que le produit mobilité de l'ion X viscosité du solvant est indépendant de la température.

ainsi, nous devons avoir, dans la formnle (II), en faisant $y=a=c=0$, $n=0,5466$ et $x=2$; $\mu=0,4534$ mol. Pym, μ représentant l'appauvrissement en Pym du compartiment anodique.

Recueilli 9806 mg. de liq. renfermant 558,2 mg. Pym.

Primitivement, une prise de liq. de 9,796 mg. a donné une teneur en Pym qui, rapportée à 9,806 mg. se chiffre à 684 mg.

La perte de Pym, évaluée en mol. et pour 1 Faraday est :

$$\frac{(654 - 558,2) \times 31.800}{1.000 \times 232 \times 38,5} = 0,448,$$

ce qui est en accord satisfaisant avec le chiffre 0,4534 prévu.

b) *Nitrate de cobalt et aminoantipyrine* $\left[\text{Co} \frac{\text{Am}_2}{(\text{H}_2\text{O})_2} \right] (\text{NO}_3)_2$.

En mélangeant des solutions acétoniques concentrées de nitrate de cobalt et d'aminantipyrine, on obtient, au bout d'un certain temps, un dépôt rose très clair, formé de petits cristaux s'attachant aux parois du récipient, répondant à la composition : $(\text{NO}_2)_3\text{Co}$, 2 Am, 2 H_2O .

Trouvé	Co 9,47	9,45	Am 65,51	65,06	H_2O 5,76	5,74
Calculé	Co 9,47		Am 64,86		H_2O 5,77.	

Poudre cristalline saumon-clair, assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acétone, et l'alcool froid, soluble dans l'alcool chaud en rose-orange.

Insistons dès maintenant sur le fait que les complexes de cobalt-aminantipyrine ont une coloration saumon-clair à l'état solide; dissous dans les solvants organiques, ils leur communiquent une coloration orangé, alors que les complexes de cobalt et des autres bases sont roses (il s'agit bien entendu des sels normaux).

Ce composé devient violacé et visqueux vers 136°; au-dessus de 100°, il perd son eau en devenant rose.

i) *Nitrate de nickel-pyramidon* $(\text{Ni-Pym}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Dans une solution concentrée de nitrate de nickel, portée à l'ébullition, dissoudre des cristaux de pyramidon. Par refroidissement se déposent de petits cristaux répondant à la formnle $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, 2 Pym.

Trouvé	Ni 9,1,	Pym 71,59	Calculé	Ni 9,11	Pym 71,72.
--------	---------	-----------	---------	---------	------------

Petits cristaux fragiles, vert tendre, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'acétone, peu solubles dans l'alcool (0,22 0/0), fondant à 147°.

Si on épuise plusieurs fois, par le toluène bouillant, ce composé finement pulvérisé, il perd du pyramidon et donne un produit vert-jaune, altérable à l'air, dont la composition se rapproche de :

$2(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, 3 Pym : il fond vers $210,215^\circ$, mais seulement partiellement ; ayant émis des doutes sur l'existence d'une espèce définie répondant à cette constitution, j'ai fait effectuer des spectres de poudre aux rayons X : ces spectres ressemblent beaucoup à ceux de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ 2 Pym, mais les raies obtenues dans les 2 cas sont tellement nombreuses et rapprochées, qu'on ne peut rien affirmer de définitif à ce sujet ; le nitrate de cobalt-pyramidon se comporte de façon identique.

j) *Nitrate de zinc-pyramidon* $(\text{ZnPym}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Prend naissance par mélange des solutions acétoniques concentrées de nitrate de zinc et de pyramidon.

Il répond à la composition $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$, 2 Pym.

Trouvé	Zn	10,01	10,03	Pym	71,00	70,95	Calculé	Zn	9,95	Pym	71,05.
--------	----	-------	-------	-----	-------	-------	---------	----	------	-----	--------

Poudre cristalline blanche, assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone, soluble dans le chloroforme, fondant peu nettement vers 117° .

k) *Nitrate de cadmium-pyramidon* $(\text{CdPym}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Mode de préparation identique au nitrate de cadmium-antipyrine, mais employer l'alcool butylique comme solvant.

Il répond à la composition $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$, 2 Pym.

Trouvé	Cd	15,87	15,92	Pym	66,37	66,49	Calculé	Cd	16,00	Pym	66,30.
--------	----	-------	-------	-----	-------	-------	---------	----	-------	-----	--------

Poudre blanche légère, assez peu soluble dans l'alcool et l'acétone, très soluble dans le chloroforme, fondant à 179° .

Ces 2 derniers complexes se dissolvent facilement dans l'eau, mais les solutions obtenues sont troubles, car le pyramidon déplace partiellement les hydroxydes de cadmium et de zinc de leurs sels.

l) *Nitrate de cuivre-pyramidon* $(\text{CuPym}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Mode de préparation analogue à celui du nitrate de cobalt-pyramidon.

Il répond à la composition $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, 2 Pym.

Trouvé	Cu	9,81	9,78	Pym	71,17	71,17	Calculé	Cu	9,76	Pym	71,27.
--------	----	------	------	-----	-------	-------	---------	----	------	-----	--------

Poudre cristalline, couleur herbe tendre, peu soluble dans l'alcool, soluble à chaud en vert émeraude ; un peu soluble dans l'acétone, insoluble dans le chloroforme.

Ce composé se dissout très lentement dans l'eau froide ; l'eau bouillante se colore en jaune, en même temps qu'il se forme un faible résidu verdâtre (dû à l'hydrate cuivrique formé par hydrolyse) ou rougeâtre (dû à de l'oxyde cuivreux formé par réduction du sel de cuivre par le pyramidon).

Au sujet des solutions aqueuses de ce complexe, nous pouvons répéter ce qui a été dit au sujet du nitrate de cuivre-antipyrine, mais l'ion $(\text{CuPym}_2)^{++}$ semble plus stable en solution aqueuse que l'ion $(\text{CuAnt}_2)^{++}$: en effet, si l'ion $(\text{CuPym}_2)^{++}$ était fortement dissocié en solution aqueuse, il y aurait beaucoup d'ions cuivre simple en solution, et la formation d'hydrate cuivrique serait notable, à cause de la présence du pyramidon (qui déplace l'hydrate cuivrique de ses sels); or, le dépôt d'hydrate cuivrique est peu abondant, on peut donc en conclure que la stabilité de $(\text{CuPym}_2)^{++}$ est assez grande.

Lorsqu'on chauffe le sel solide, il noircit au-dessus de 115° , ce qui est dû à la formation d'oxyde de cuivre; il fond à 131° (fusion instantanée) en un liquide noir.

B) Chlorates.

Ceux de métaux et de pyramidon sont assez faciles à obtenir à cause de leur faible solubilité, ils renferment tous 2 molécules de base; mais les chlorates dérivés de l'antipyrine n'ont pu être obtenus, en ce qui concerne ceux de nickel et de cuivre, à un état de pureté, même approché.

Ce sont des composés thermiquement peu stables; ils déflagrent par chauffage, ou par action de l'acide sulfurique concentré.

Même à froid, il y a altération à la longue : l'anion $(\text{ClO}_3)^-$ oxydant la base du complexe, surtout si celle-ci est du pyramidon.

a) Chlorate de cobalt-antipyrine : $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_3)_2$.

J'ai d'abord préparé le chlorate de cobalt selon le mode habituel, par double décomposition entre le chlorate de baryum, et le sulfate de cobalt, puis évaporation rapide. Ensuite, la préparation se fait de la même façon que pour le nitrate, mais elle est beaucoup plus pénible : le composé précipite difficilement dans le chloroforme.

Le composé répond à la formule : $(\text{ClO}_3)_2\text{Co}$, 6 Ant.

Trouvé	Co 4,25	4,27	Ant 84,05	84,08	Calculé	Co 4,35	Ant 83,31
--------	---------	------	-----------	-------	---------	---------	-----------

Poudre rose violacé; soluble dans l'alcool en rose, soluble dans l'acétone en violet, et en bleu dans l'acétone chaude; soluble en bleu-violet dans le chloroforme, et fondant à 127° , mais bleuissant bien avant. Il est à remarquer que ce composé ne déflagre pas avant de fondre, contrairement aux autres chlorates que j'ai obtenus.

Ses propriétés sont très analogues à celles du perchlorate de cobalt-antipyrine; en particulier il doit exister des chlorates de cobalt-antipyrine moins riches en base que celui étudié ici, mais l'instabilité de ces chlorates rend leur étude assez difficile, si bien qu'une étude détaillée de leurs circonstances de formation et de leur transformation n'a pu être effectuée sur ce complexe; par contre, j'ai pu opérer avec succès sur les perchlorates (voy. ci-

après); aussi, au moment de cette étude, nous nous souviendrons que les conclusions relatives à la constitution des perchlorates doivent certainement s'appliquer aux chlorates, en raison de l'analogie de propriétés.

b) *Chlorate de cobalt-pyramidon* $(\text{CoPym}_2)\text{ClO}_3)_2$.

En dissolvant dans une solution chaude et concentrée de chlorate de sodium et de nitrate de cobalt, du pyramidon, on obtient, par refroidissement, des petits cristaux brillants et roses groupés, de chlorate de cobalt et pyramidon répondant à la composition $(\text{ClO}_3)_2\text{Co}$, 2 Pym.

Trouvé Co 8,58 Pym 66,66 Calculé Co 8,55 Pym 67,25

Poudre cristalline rose clair, peu soluble dans l'eau froide; beaucoup plus soluble dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid, ce qui peut servir à la purifier, soluble dans l'acétone en rose, un peu soluble dans le chloroforme contenant du pyramidon.

Chauffée, cette combinaison déflagre; si l'on pose une petite quantité de la combinaison en poudre sur le bloc Maquenne, et qu'on note, en fonction de la température, le temps au bout duquel se produit la déflagration, voici les résultats que l'on obtient :

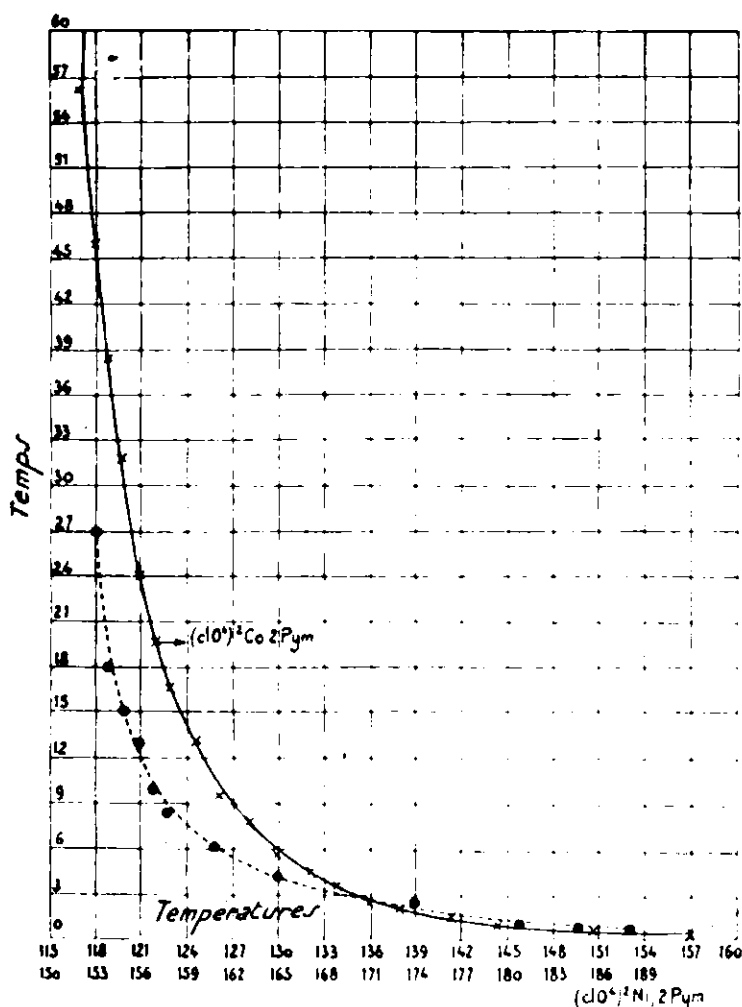


Fig 2

Température.....	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124 1/2
Temps (secondes).	199	78 1/2	56	46	38 1,2	31 3/4	24	19 1/2	16 1/2	13 1/4
Température.....	126	128	130	132	134	136	138	141 1/2	144 1/2	147
Temps (secondes).	9 1/4	7 3/4	5 1/2	4 1/2	3,4	2 1/2	2	1,6	1,1	0,8
Température.....	150 1/2	154	157							
Temps (secondes).	0,7	0,4	0,2							

La courbe a bien l'allure indiquée ci-contre (*).

Les courbes obtenues avec d'autres chlorates ont la même allure : elles ne sont pas reproduites ici. Voici cependant quelques chiffres relatifs au chlorate de nickel pyramidon.

Température.....	153	154	155	156	157	158	161	165	169	173	176	181	185	188
Temps (secondes)	27	18	15	13	10	8,3	6	4,3	3,2	2,5	1,5	1	0,8	0,65

Au-dessous de 153°, le sel fond puis charbonne sans déflagration.

Cette combinaison s'altère au bout de quelques mois, surtout si elle est un peu humide; elle devient brunâtre et donne, dans les différents solvants, un trouble rougeâtre. Le retard à la déflagration varie un peu avec le temps; les chiffres donnés plus haut se rapportent à une préparation vieille de 3 mois, il y a eu oxydation du sel de cobalt, et, peut être, du pyramidon.

c) *Chlorate de cobalt-aminoantipyrine* $(\text{CoAm}_2)(\text{ClO}_3)_2$.

On l'obtient en versant une solution aqueuse d'aminoantipyrine, dans une solution aqueuse de sulfate de cobalt et de chlorate de sodium; on obtient ainsi, en agitant, un précipité volumineux très clair, très peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, insoluble dans le chloroforme, répondant à la formule : $(\text{ClO}_3)_2\text{Co}$, 2Am; il déflagre à 166°.

Trouvé	Co 9,29	9,31	Am 64,01	64,07	H ₂ O 0,73
Calculé	Co 9,36		Am 64,12		H ₂ O 0.

d) *Chlorate de nickel-pyramidon* $(\text{NiPym}_2)(\text{ClO}_3)_2$.

Dans une solution concentrée de sulfate de nickel et de chlorate de sodium portée à l'ébullition, dissoudre des cristaux de pyramidon. Par refroidissement, se déposent de petits cristaux vert clair; ces cristaux, obtenus d'une telle manière, renferment toujours un peu de sodium, comme, si en même temps que la combinaison cherchée, il se déposait une petite quantité d'une combinaison de chlorate de sodium et de pyramidon. Après 2 recristallisations dans une petite quantité d'eau bouillante contenant du sulfate de nickel, les cristaux sont purs et correspondent à la composition : $(\text{ClO}_3)_2\text{Ni}$, 2Pym.

Trouvé	Ni 8,44	8,51	Pym 68,00	67,83	Calculé	Ni 8,55	Pym 67,25.
--------	---------	------	-----------	-------	---------	---------	------------

Fines aiguilles vert clair, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'acétone à chaud et à froid; elles détonnent sous l'action de la chaleur (voy. chlorate de cobalt-pyramidon).

(*) Pour des déterminations de ce genre, voy. Amiel (30).

e) *Chlorate de cuivre-pyramidon* $(\text{CuPym}_2)(\text{ClO}_3)_2$.

Je prépare d'abord le chlorate de cuivre, de la même manière que le chlorate de cobalt ; par concentration sous pression réduite, j'obtiens un liquide sirupeux, dans lequel je délaye, en agitant, du pyramidon en poudre fine.

Au bout de 2 à 3 jours, le pyramidon, entièrement transformé en complexe, est essoré, et lavé à l'alcool.

Trouvé	Cu 9,14	Pym 66,60	Calculé	Cu 9,16	Pym 66,85
--------	---------	-----------	---------	---------	-----------

Poudre verte sombre, soluble difficilement dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'acétone.

C'est un corps très peu stable : chauffé, il noircit facilement ; il détonne au-dessus de 165° ; au bout de quelques jours, il devient grisâtre, puis brun-vert et répand une odeur forte : il y a eu oxydation du pyramidon.

C. *Perchlorates.*

Les perchlorates de métaux et d'antipyrine ont été préparés par Wilke-Dörfurt et Schliephake (7). Ces auteurs les obtenaient par addition d'antipyrine aux solutions métalliques (chlorures, sulfates, nitrates) en présence de perchlorate d'ammonium.

Pour tous les perchlorates, l'antipyrine est hexacoordonnée, sauf pour les sels de cuivre, uranyle et argent.

Ce sont des composés en général assez peu solubles dans l'eau ; ils sont très stables : beaucoup plus stables que les chlorates et même les nitrates ; ils fondent, pour la plupart, sans décomposition.

a) *Perchlorates de cobalt-antipyrine.*

1°) Le perchlorate de cobalt-hexantipyrine a été préparé par Wilke-Dörfurt et Schliephake.

Je l'ai reproduit en dissolvant de l'antipyrine dans une solution concentrée de perchlorate de cobalt (*). Au bout d'un certain temps, le complexe cristallise en fines aiguilles rose violacé fondant à 178° .

2°) Les auteurs précités avaient remarqué que le complexe précédent $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$, bleuisait bien avant son point de fusion et redevenait rose par refroidissement : ce bleuissement était-il dû à une transformation allotropique, ou au contraire à une décomposition réversible du complexe hexaantipyriné en antipyrine et 2° complexe moins riche en antipyrine ? C'est ce que je me suis efforcé d'éclaircir : si la 2° hypothèse est exacte, on doit, à l'aide d'un solvant ne dissolvant que l'antipyrine, pouvoir isoler

(*) Le perchlorate de cobalt utilisé était préparé en arrosant du carbonate de cobalt par de l'acide perchlorique à 50 0/0, en évaporant rapidement vers 115° l'excès d'eau et d'acide employé.

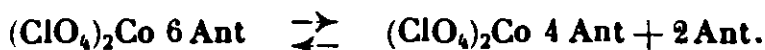
le nouveau complexe à l'état pur en faisant un nombre suffisant d'extraction. Comme solvant pouvant extraire l'antipyrine, j'ai choisi le toluène à sa température d'ébullition, et opéré environ 12 extractions pour 2 à 3 g. de matière; lorsque la transformation est complète, l'évaporation du toluène ne doit plus donner de résidu d'antipyrine. En employant comme solvant le xylène à 5 températures différentes comprises entre 100 et 150°, j'ai observé que, tant que la transformation n'était pas totale, la concentration de l'antipyrine dans le xylène était constante pour une même température, ce qui, thermodynamiquement, se conçoit facilement.

Le 2° complexe obtenu est violet clair; à l'abri de l'humidité, il reste violet à toute température, mais à l'air il absorbe très vite, à la température ordinaire, la vapeur d'eau atmosphérique en donnant une combinaison rose clair, laquelle perd assez facilement son eau au-dessus de 97° en redonnant le complexe violet, dont la composition correspond à $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 4 \text{ Ant}$.

Trouvé Co 5,80 5,81 Ant 75,40 75,10 Calculé Co 5,84 Ant 74,46.

Quant au complexe rose hydraté dérivé du précédent, il répond à la composition $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 4 \text{ Ant} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, car il renferme 3,48 0/0 d'eau (calculé : 3,44).

Le système antipyrine — $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 6 \text{ Ant}$ — $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 4 \text{ Ant}$ doit former en principe un système univariant; on doit donc observer, à une température déterminée, le bleuissement dû à la transformation réversible :



En réalité, le phénomène n'est pas d'une grande netteté (la raison en réside peut-être dans une solubilité mutuelle partielle des constituants), toutefois, on peut situer le point en question vers 96°.

3°) Agitons énergiquement une petite quantité d'une solution chloroformique diluée d'antipyrine (à 8 0/0 environ) avec un grand excès de perchlorate de cobalt cristallisé : le chloroforme se colore en bleu foncé; laissons déposer le perchlorate en excès et décantons le liquide bleu : il ne tarde pas à apparaître un précipité volumineux rose, qui se forme subitement et provient de la transformation totale de la substance bleue dissoute.

Les opérations indiquées ci-dessus doivent se faire très rapidement, car le précipité rose apparaît très vite, et si on veut l'obtenir à l'état de pureté, il faut séparer préalablement la liqueur bleue qui lui donne naissance, de l'excès de perchlorate de cobalt n'ayant pas réagi. Il faut opérer sur de petites quantités afin que l'antipyrine employée ait réagi presque en totalité avant que le précipité apparaisse, et aussi, parce que l'opération ne réussit pas à chaque essai, le précipité apparaissant souvent avant que la décantation ait pu s'effectuer. Le perchlorate doit être, insistons-y, en fort excès par rapport à l'antipyrine, sans quoi la combinaison cherchée serait souillée de $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$, et leurs propriétés sont

trop voisines pour qu'il soit possible de les séparer, surtout si l'on considère ainsi que nous le verrons, qu'elles sont en équilibre dans la plupart des solvants.

Le complexe obtenu par ce procédé se présente comme une poudre fine rose clair, alors que le complexe de Wilke-Dörfurt et Schleiphake est plus violacé.

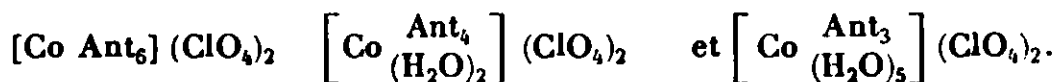
Sa composition répond à $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 3 \text{ Ant} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

Trouvé	Co 6,44	8,42	Ant 62,30	62,15	H ₂ O 9,80	9,81
Calculé	Co 6,46		Ant 61,85		H ₂ O 9,86	

Chauffé, il perd son eau vers 101° en donnant un produit visqueux (à la température à laquelle on opère) et bleu foncé, qui a la composition $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 3 \text{ Ant}$: c'est lui qui donne au chloroforme la coloration bleue précédemment signalée ; ce complexe bleu, par hydratation, donnerait ensuite $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 3 \text{ Ant} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ qui, lui, est insoluble dans le chloroforme.

Le complexe solide $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 3 \text{ Ant}$ reste indéfiniment bleu à l'abri de toute trace d'humidité, mais, abandonné à l'air, il se réhydrate très vite en reformant le complexe rose hydraté $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 3 \text{ Ant} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$. Notons que ce dernier, par chauffage, bleuit aussitôt que l'eau commence à partir, ce qui prouve que toutes les molécules d'eau qu'il renferme doivent être considérées comme eau de constitution.

Il s'agit maintenant de déterminer la composition des différents perchlorates complexes mentionnés. Tout d'abord, les complexes $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 6 \text{ Ant}$; $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 4 \text{ Ant} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$; $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 3 \text{ Ant} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ doivent, de par leurs propriétés, être considérés comme sels normaux et s'écrire respectivement :



Etudions maintenant comment se comportent les complexes non hydratés dans certains solvants non aqueux.

Solutions acétoniques de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 3 \text{ Ant}$: Expériences de transport.

Intensité : de l'ordre de 5 milliampères. Temps : 8 h. Poids de cuivre déposé : 26,6 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — (Opération effectuée sans excès d'antipyrine). Recueilli 10.401 mg. de liquide auxquels correspondent 618,7 mg. de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$.

Primitivement, une prise de liquide de 9.992 mg. a donné un poids de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$ qui, rapporté à 10.401 mg. de liquide se chiffre à : 10.70,5 mg.

La perte, évaluée en atome de Co et pour 1 Faraday sera :

$$\frac{(1.070,5 - 618,7 \times \frac{31.800}{755 \times 1.000 \times 36.6})}{1.000} = 0,52.$$

Si nous appliquons la formule (I) en y faisant $n=0,53$, nous obtenons : $a=0,955-0,037$ cm., soit, sensiblement, $a=1$ quel que soit.

Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 9.962 mg. de liquide contenant 454,4 mg. d'antipyrine.

Primitivement, une prise de liquide de 10.022 mg. a donné un poids d'antipyrine qui, rapporté à 9.982 mg. de liquide, se chiffre à 766 mg.

La perte, évaluée en molécules d'antipyrine pour 1 Faraday est :

$$\frac{(766 - 454,4) \times 31.800}{188 \times 1,000 \times 36,6} = 1.440.$$

L'application de la formule (II), donne,

$$\text{pour } c = 0, \gamma = 0$$

$$\text{pour } c = 1, \gamma = 1,44 = 1,50.$$

Dans le 1^{er} cas, le complexe s'écrit $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4] (\text{Co Ant}_6)$.

Dans le 2^e cas, il s'écrit $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{ClO}_4)_3 \\ \text{Ant}_{1,5} \end{smallmatrix} \right] \left(\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{ClO}_4) \\ \text{Ant}_{4,5} \end{smallmatrix} \right)$

Cette dernière formule est fort peu probable; les autres formules obtenues en donnant à c d'autres valeurs différentes de 0 conduisent à des absurdités : il est donc indiqué d'adopter la première solution, soit $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4] (\text{Co Ant}_6)$ (*) qui fait de ce sel un cobalto-tétraperchlorate de cobalt-hexantipyrine.

Maintenant que nous connaissons la valeur exacte de a , soit 1, et la valeur très probable de c , soit 0, nous obtenons la valeur de n , nombre de transport de $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]^{--}$ en solution acétonique, en remplaçant les lettres par leur valeur dans la formule (I) et en y faisant $\varphi = 0,52$ (valeur trouvée expérimentalement). On obtient ainsi : $n = 0,52$.

Solutions alcooliques de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 3 \text{ Ant}$. — Alors que la solution acétonique est bleue, la solution alcoolique est rose et devient violacée à l'ébullition.

J'ai opéré à 32° sur une solution rose (légèrement violacée) saturée du complexe.

La perte cathodique a été de 0,275 atomes Co pour 1 faraday.

En appliquant la formule (I) on trouve, en y faisant $\varphi = 0,275$ et $n = 0,53$: $a = \frac{0,02 + 0,275c}{0,53}$

La solution étant rose, il est fort probable qu'elle contienne un sel normal, c'est-à-dire que si nous faisons $a = 0$ et $c = 0$, nous sommes en accord avec les résultats expérimentaux.

En faisant alors $a = c = 0$ dans la formule (I) nous obtenons : $n = 0,55$.

Solutions alcooliques de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 4 \text{ Ant}$.

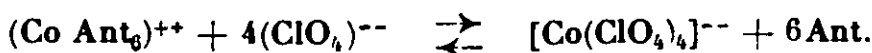
Résultats absolument identiques : Elles contiennent des ions $(\text{Co Ant}_6)^{++}$ et $(\text{ClO}_4)^{-}$; je n'ai pas déterminé la valeur de q , mais il

(*) Comparer cette constitution avec celle de $(\text{CoCl}_2)(\text{Co Ant}_2)$ dont il sera question dans le prochain mémoire.

est fort probable que $q=6$, comme nous le montrerons pins loin.

Solutions acétoniques de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 6\text{Ant}$. — Ces solutions sont bleues; les mesures de transport sont moins précises que pour $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3\text{Ant}$ à cause de la faible solubilité du sel complexe, mais les résultats obtenus sont absolument identiques, c'est-à-dire que de telles solutions renferment le cation complexe $(\text{CoAnt}_6)^{++}$ et l'anion complexe $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]^{--}$; l'anion $(\text{ClO}_4)^-$, s'il y existe, doit y trouver en très faible quantité; même remarque à propos des solutions de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 4\text{Ant}$.

Cet ensemble de faits permet de dégager la conclusion suivante : les solutions non aqueuses (*) d'un quelconque des 3 complexes étudiés : $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 6\text{Ant}$; $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 4\text{Ant}$; $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3\text{Ant}$. ne renferment qu'un seul type de cation $(\text{CoAnt}_6)^{++}$ et 2 types d'anions $(\text{ClO}_4)^-$ et $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]^{--}$ ces 2 derniers satisfaisant à l'équation d'équilibre :



Une élévation de température déplace l'équilibre vers la droite : ainsi les solutions alcooliques roses de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 6\text{Ant}$ bleuissent notablement au voisinage de l'ébullition ; par contre, les solutions acétoniques bleues de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3\text{Ant}$ deviennent roses dans l'air liquide.

L'addition d'antipyrine déplace l'équilibre vers la gauche : ainsi, les solutions alcooliques bouillantes de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 4\text{Ant}$, qui bleuissent notablement, redeviennent roses par addition d'antipyrine; l'addition d'antipyrine aux solutions acétoniques bleues concentrées de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3\text{Ant}$ amène la précipitation de $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$ rose.

Enfin, l'équilibre entre les 2 sortes d'anions dépend du solvant ; les solutions alcooliques froides des complexes sont roses et contiennent presque en totalité Co sous forme d'ions $(\text{CoAnt}_6)^{++}$; par contre, dans les solutions acétoniques par trop diluées et bleues, il n'y a que des traces de l'anion $(\text{ClO}_4)^-$; l'anion existant est $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]^{--}$, c'est ce que les mesures de transport effectuées font très clairement ressortir.

Nous verrons des exemples analogues dans le prochain mémoire; dès à présent, rapprochons ces résultats de la plupart des résultats obtenues dans l'étude du comportement des hydrates des halogénures de cobalt en solutions aqueuses.

Pour terminer, notons que ces complexes se dissolvent tous dans le chloroforme en bleu foncé : l'addition d'antipyrine provoque la précipitation de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 6\text{Ant}$, tandis que l'action de l'humidité amène la précipitation de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3\text{Ant } 5\text{H}_2\text{O}$.

Enfin, si nous avons attribué les structures $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] (\text{CoAnt}_6)$ à $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 6\text{Ant}$ et $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3\text{Ant}$, nous n'avons rien dit de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 4\text{Ant}$: comme ce corps donne

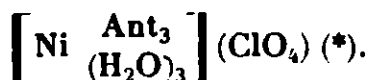
(*) En ce qui concerne les solutions aqueuses, elles se comportent conformément à ce qui a été dit, comme des solutions d'un mélange de perchlorate de cobalt et d'antipyrine.

indifféremment les ions $(\text{ClO}_4)^-$ ou $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]^{--}$ d'une part, et $(\text{CoAnt}_6)^{++}$ d'autre part, suivant les cas, on peut être le considérer comme une combinaison moléculaire $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4] (\text{CoAnt}_6)$, $\text{Co}(\text{Ant}_6)(\text{ClO}_4)_2$, ou alors lui donner une constitution de non électrolyte peu stable $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{ClO}_4)_2 \\ \text{Ant}_4 \end{smallmatrix} \right]$ qui, en solution, tendrait à donner l'un ou l'autre type d'ion, suivant les cas.

b) *Perchlorates de nickel-antipyrine.*

1°) Le perchlorate de nickel-helantipyrine a été préparé par Wilke-Dörfurt et Schliephake. Je l'ai reproduit de la même façon que le sel de cobalt correspondant.

2°) En opérant dans les mêmes conditions que lors de la préparation du complexe $(\text{ClO}_4)_2\text{Co}, 3 \text{ Ant}, 5\text{H}_2\text{O}$, j'ai obtenu une solution chloroformique vert foncé, qui donne bientôt naissance à un volumineux précipité vert-jaune qui est essoré, lavé au chloroforme, et séché sur chlorure de calcium. La combinaison obtenue répond alors à la composition $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni}, 3 \text{ Ant}, 3\text{H}_2\text{O}$. Par analogie avec le complexe cobalteux, nous la formulerons



Trouvé Ni 6,42 Ant 64,60 H_2O 6,14 Calculé Ni 6,46 Ant 64,38 H_2O 6,16

Ce complexe, chauffé, perd facilement $2\text{H}_2\text{O}$, sans changer sensiblement d'aspect; l'autre molécule ne se dégage avec une vitesse appréciable qu'au-dessus de 130° et le produit prend une couleur bistre foncé; il devient visqueux au-dessus de 150° .

Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme, soluble dans l'acétone.

c) *Perchlorate de nickel-pyramidon* $(\text{NiPym}_2)(\text{ClO}_4)_2$.

Dissoudre du pyramidon dans l'eau chaude, refroidir rapidement, puis, avant que la cristallisation du pyramidon ne se produise, ajouter un excès de perchlorate de nickel dissous dans très peu d'eau: il se précipite une combinaison vert clair qui, lavée à l'eau et séchée, correspond à la composition $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni} 2\text{Pym}$.

Trouvé Ni 8,17 Pym 64,19 Calculé Ni 8,17 Pym 64,26.

Poudre cristalline vert clair, extrêmement peu soluble dans l'acétone ou l'alcool à froid ou à chaud (0,34 0/0), insoluble dans le chloroforme et fondant à $201-202^\circ$ en devenant olive.

(*) Remarquons qu'en milieu aqueux, on obtient toujours, en ce qui concerne les perchlorates de nickel et cobalt, le complexe hexantipyrine, quelles que soient les proportions d'antipyrine et de sel métallique en présence.

d) *Perchlorate de cobalt-pyramidon* $(\text{CoPym}_2)(\text{ClO}_4)_2$.

En opérant de la même manière que pour le sel de nickel, on obtient un précipité visqueux qui ne tarde pas à se résoudre en une poudre cristalline rose.

Trouvé Co 8,19 Pym 64,23 Calculé Co 8,17 Pym 64,26.

Cette combinaison est soluble en rose dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool, un peu soluble dans le chloroforme contenant du pyramidon. Elle devient violacée vers 160° et fond à 204°.

e) *Perchlorate de cuivre-pyramidon* $(\text{CuPym}_2)(\text{ClO}_4)_2$.

Poudre vert sombre obtenue en versant une solution de perchlorate de cuivre dans une solution aqueuse tiède et saturée de pyramidon.

Trouvé Cu 8,81 Pym 63,81 Calculé Cu 8,76 Pym 63,91.

Propriétés analogues à celles du nitrate; peu soluble dans l'alcool froid, soluble à chaud en vert émeraude; soluble dans l'acétone, insoluble dans le chloroforme.

Insoluble dans l'eau froide; la solution aqueuse chaude est jaune, et donne un faible résidu rougeâtre (probablement de l'oxyde cuivreux).

Vers 249°, il fond et noircit, mais ne détonne pas s'il est pur; au contact d'une flamme, il déflagre.

f) *Perchlorate de cobalt-aminoantipyrine* $(\text{CoAm}_4)(\text{ClO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

A une solution concentrée d'aminoantipyrine dans le chloroforme, ajoutons, en agitant fortement, du perchlorate de cobalt solide jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus que difficilement; laissons alors reposer la solution rouge orange obtenue; elle ne tarde pas à laisser déposer un précipité saumon clair volumineux qu'onessore, lave au chloroforme, et sèche sur chlorure de calcium.

Calculé pour $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 4\text{Am}, 4\text{H}_2\text{O}$ Co 5,18 Am 71,11 H₂O 6,48
Trouvé Co 5,22 Am 71,29 H₂O 6,43.

Poudre saumon clair, peu soluble dans l'alcool froid; soluble en orangé dans l'alcool chaud, l'acétone ou le chloroforme contenant de l'aminoantipyrine.

Elle perd très facilement son eau au-dessous de 90°, en devenant rose; elle devient visqueuse et rose foncé au-dessus de 125°.

g) *Perchlorate de nickel-aminoantipyrine* $(\text{NiAm}_4)(\text{ClO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$

En mélangeant des solutions aqueuses de perchlorate de nickel et d'aminoantipyrine, on obtient un précipité visqueux se trans-

formant assez vite en une poudre cristalline vert clair, peu soluble dans l'alcool et l'acétone, perdant facilement son eau sous l'action de la chaleur.

Calculé pour $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni} \cdot 4 \text{Am}, 4 \text{H}_2\text{O}$	Ni 5,18	Am 71,11	H_2O 6,47
Trouvé	Ni 5,20	Am 71,00	H_2O 6,58.

Cette combinaison fond à 178° en donnant un liquide olive, puis bistré.

Remarque. — On notera que dans les complexes de pyramidon, l'ion central métallique ne s'entoure jamais de plus de 2 molécules de pyramidon, ce qui est certainement dû au grand volume de la molécule de pyramidon; les groupements de la molécule de pyramidon qui s'opposent à un rapprochement de l'atome métallique sont certainement les groupes méthyle du radical $-\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, puisque dans les perchlorates de métaux et amino antipyrine (base dans laquelle $-\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ est remplacé par $\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), l'ion central métallique est entouré de 4 molécules d'aminopirine, ce qui introduit une coordinence de 8 (puisqu'on admet que chaque molécule d'aminopirine, comme de pyramidon, est bicoordinée).

Quoique moins compliquée que les molécules de bases précédentes, la molécule d'antipyrine est suffisamment volumineuse pour qu'on ne rencontre pas de complexe de métaux et antipyrine renfermant plus de 6 molécules de cette base, c'est le cas de $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$; il en est de même, dans une certaine mesure si le complexe est mixte, c'est-à-dire si l'ion central est entouré de 2 sortes de molécules dipôles, par exemple $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Ant}_4 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{smallmatrix} \right] (\text{ClO}_4)_2$.

Mais, si le nombre de molécules d'antipyrine fixées diminue, le nombre de molécules du dipôle de seconde espèce (ici H_2O) peut croître d'une façon plus accentuée qu'on ne pourrait s'y attendre, si ce dernier occupe un volume beaucoup moindre que celui de l'antipyrine: ainsi, alors que de simples considérations classiques nous faisaient prévoir la possibilité d'existence de

$\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix} \right] (\text{ClO}_4)_2$ c'est en réalité $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_5 \end{smallmatrix} \right] (\text{ClO}_4)_2$ que nous obtenons, ainsi, qu'il a été prouvé plus haut.

Nous reviendrons sur ces questions théoriques d'une manière plus détaillée, dans le prochain mémoire.

Faisons remarquer, pour terminer, que, alors qu'on a pu obtenir des chlorates de métaux et antipyrine ou pyramidon, je n'ai pu obtenir, malgré des essais divers et répétés, les bromates et iodates correspondants.

Conclusion.

Dans la première partie de ce travail, j'ai montré qu'il était possible de déterminer la constitution de certains complexes, au

moyen de mesures de nombres de transport, moyennant certaines hypothèses qui ont été précisées, et se sont trouvées vérifiées.

Dans la deuxième partie, de nombreux complexes nouveaux ont été étudiés; je me suis surtout attaché à préciser le nombre et la constitution des perchlorates de cobalt et antipyrine, montrant que leur constitution en solution, pouvait être différente de celle du complexe solide, et que les dites solutions pouvaient contenir 2 complexes en équilibre, cet équilibre dépendant de la température et de la nature du solvant.

Laboratoire d'analyse et Mesures chimiques.
Faculté des Sciences de Paris.

NOTA : La bibliographie relative à ce mémoire se trouve dans le mémoire précédent.

N° 92. — Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon. 3° mémoire. Halogénures de métaux divalents; par Pierre SOUCHAY.

(5.2.1940.)

I. Considérations théoriques.

Considérons un halogénure MeX_2 et une molécule dipôle A.

Me est un métal bivalent tel que Zn, Co, Ni, Cu, ne donnant pas d'ions à configuration électronique de gaz nobles; on sait que de tels ions sont doués d'une action polarisante très marquée vis-à-vis des molécules ou des ions négatifs qui les entourent.

Nous savons qu'un composé complexe tel que $[\text{MeA}^n]\text{X}_2$ sera stable, si l'énergie d'un tel composé est inférieur à celle du système $(\text{MeX}_2 + n\text{A})$, la différence devant être notable (de l'ordre de 15.000 cal. d'après Grimm et Herzfeld) si nous voulons que la réaction :



Il s'agit de calculer le dégagement d'énergie accompagnant la réaction ci-dessus indiquée. La marche adoptée est la suivante :

1° Nous transformons le sel MeX_2 en ions gazeux, ce qui demande la dépense de l'énergie réticulaire U_r ,

2° Nous fixons sur l'ion Me^{++} n molécules de A, ce qui dégage l'énergie de fixation de dipôles A (*), diminuée de la chaleur de

(*) Rappelons que l'énergie de fixation de n dipôles A autour de l'ion Me^{++} se traduit par l'expression :

$$\frac{2ne(p + p_a)}{d^2} - nb \frac{(p + p_a)^2}{d^3} - \frac{n p_{a,2}}{2\alpha} - \frac{n}{d^6}$$

d est la distance du centre du dipôle au centre de l'ion.

p est le moment permanent du dipôle, p_a son moment induit sous l'action du champ émanant de Me^{++} ; α est la polarisabilité de A.

Le 1^{er} terme représente l'attraction de n dipôles par Me^{++} ; le 2^e terme représente la répulsion mutuelle des dipôles (b ne dépend que de n); le 3^e terme représente l'énergie de formation des dipôles induits; le dernier terme représente la répulsion de Born.

vaporisation de A (si A n'est pas gazeux), soit F cette résultante ;

3° Nous combinons $(MeA^+)^{++}$ avec 2 ions X^- pour former le complexe cristallisé, ce qui dégage l'énergie réticulaire de $(MeA^+)X_2$, soit U_c .

L'énergie résultante déagée est donc : $Q = F - (U_s - U_c)$.

$U_s - U_c$ est toujours positif, car le cation complexe est toujours plus volumineux que Me^{++} ; Biltz a désigné cette différence sous le nom de « travail de dilatation ».

Nous allons tout d'abord essayer de prévoir qualitativement les variations de Q avec le numéro atomique de X pour une même série d'halogénures : cela revient à étudier les variations de $(U_s - U_c)$ avec le numéro atomique de X, car F est pratiquement indépendant de X, pour un même métal.

En première approximation, U_s se compose de 2 termes : un terme U_E provenant des forces d'origine purement électrostatique, et un terme U_P provenant des forces de polarisation ; parmi ces dernières, seule la polarisation de l'halogène par Me^{++} est importante ; quant à la part d'énergie provenant de la polarisation de Me^{++} , nous la négligerons à cause de l'action polarisante peu marquée des ions X^- due à leur volume notable : cette approximation est certainement illégitime dans le cas de l'ion fluor qui possède un faible volume : nous considérerons ce cas à part.

En ce qui concerne U_c (*), nous ne considérerons que les forces d'origine purement électrostatique, les forces de polarisation étant certainement négligeables, eu égard au grand volume, donc au faible champ déformant du cation complexe.

En définitive, nous aurons : $Q = F - (U_E + U_P - U_c)$.

(*) *Calcul de U_c .* — Pour opérer un tel calcul, il faut connaître : 1° le rayon de l'anion r_a ; 2° le rayon du cation complexe r_c ; 3° le modèle du réseau cristallin auquel appartient la combinaison considérée. J'avais d'abord cru, à cause de l'analogie possible d'un complexe tel que $(CoAm)_2Br_4$ avec les cobaltoammines $[Co(NH_3)_6]Br_2$, par exemple, adopter pour un tel complexe le réseau cristallin de ces dernières ; les spectres de poudres aux rayons X, sont nous avons déjà eu l'occasion de le dire, extrêmement peu nets, mais ils ne semblent pas confirmer cette manière de voir ; cependant, comme une telle incertitude ne nous permettrait pas de pousser plus avant, nous admettrons cette identité des réseaux cristallins, qui sont du type fluorine. D'ailleurs, en admettant que l'identité n'existe pas, l'approximation faite est loin d'être grossière, car, le diamètre important du cation nous permet d'affirmer que le réseau est bien un réseau de coordination, et nous savons que, la distance des ions restant égale, les énergies relatives aux différents réseaux de coordination possibles ne diffèrent que par une constante multiplicative (constante de Madelung) variant peu avec le réseau. L'erreur faite sur r_c est certainement la plus forte, r_c n'a jamais été déterminé directement, et j'ai calculé sa valeur approximative à partir des volumes moléculaires de complexes correspondants, cette valeur est de l'ordre de 7 Å.

Nous aurons : $U_c = NA \frac{e^2}{r_c + r_a}$; A est la constante de Madelung dont la valeur est 5,04 (compte tenu de la charge double du cation), donc :

U_E diminue dans l'ordre $Cl \rightarrow Br \rightarrow I \rightarrow CSN$, ainsi que U_c , mais la décroissance est moins rapide pour U_c que pour U_E , à cause de la différence des volumes ion simple-ion complexe. Si donc les forces de polarisation n'existaient pas, la parenthèse décroîtrait dans le même sens que $(U_E - U_c)$ c'est-à-dire dans le sens $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$, et Q augmenterait d'autant c'est ce qui se produit, par exemple, pour les ammines des métaux alcalino-terreux. Puisque l'énergie de formation des sels complexes croît dans un tel sens, la coordinence aurait tendance à augmenter dans le même sens (*). $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$.

$$U_c = 5,04 N \frac{e^2}{r_c + r_a}$$

Nous voyons que $\frac{r_a}{r_c}$ est de l'ordre de 2/7 ; U_c varie donc peu lorsque r_a croît.

Si r_a est donné, r_c varie peu avec la nature du métal entrant dans le cathion complexe, car les variations du rayon de l'ion métallique simple (de 0,77 pour le cobalt à 1 pour le cadmium), et par suite du cathion complexe $[MeA^n]^{++}$ de rayon r_c qui en dérive, sont petites vis-à-vis de la valeur r_c : dans l'intervalle cobalt-cadmium, l'accroissement relatif est environ 3 0/0 ; U_c variera donc fort peu avec la nature du cathion complexe.

Dès à présent, faisons remarquer que ces calculs, et ceux que nous allons entreprendre, n'ont pas la prétention de conduire à des résultats très exacts : ils ont seulement l'ambition de conduire à des conclusions pins certaines que ne le ferait un simple raisonnement qualitatif. L'incertitude des chiffres obtenus provient :

1° De ce que la distance entre ions est du même ordre que le rayon de ces ions : par suite, nous n'avons pas le droit de considérer les champs créés en chaque point d'un ion par les autres ions de son entourage, comme admettant une résultante située au centre de cet ion ;

2° Nous considérons dans l'action polarisante du métal cathion sur l'ion halogène, le terme dû au champ exercé par ce cathion sur l'anion, mais nous ne considérons pas le terme dû à la structure électronique spéciale du cathion, dans le cas des métaux étudiés ;

3° Nous utilisons des données (rayons ioniques, déformabilité) qui, souvent, ne sont pas connues avec précision ;

4° Cette question est traitée avec l'aide de la théorie électrostatique : c'est dire que nous négligeons l'existence des forces de covalence, pour le type de complexes étudiés, cette approximation n'est pas grossière, mais ce n'est tout de même qu'une approximation. S'il fallait modifier nos calculs en tenant compte des 4 points énoncés ci-dessus, nous rencontrerions des difficultés insurmontables.

(*) Il nous faut revenir sur l'affirmation que : la coordinence augmente avec la chaleur de formation Q :

Considérons le complexe $[MeA^n]X_n$, où n a une valeur élevée (on dira que la coordinence est élevée) : il s'agit de prévoir par le calcul de Q si son existence est possible : si Q atteint une certaine valeur, la formation de ce complexe sera possible, concurremment, peut-être, avec des complexes de coordinence moindre ; si la valeur de Q , plus faible, n'atteint pas la valeur désirée, le complexe ne se formera pas avec une telle coordinence : il adoptera une coordinence compatible avec une

Mais une telle conclusion n'est plus admissible lorsque les forces de polarisation sont notables.

Lors du passage de Cl à Br, l'expression entre parenthèses décroîtra certainement, si l'on considère la faible différence entre les déformabilités (**) de Cl^- et Br^- (2,85 et 3,90) et le fait que le rayon de Cl^- est un peu plus faible que celui de Br^- (1,81 et 1,96, valeurs expérimentales); mais lors du passage de Br à I, la faible diminution de $(U_E - U_G)$ due aux valeurs assez voisines des rayons ioniques (1,96 et 2,20) pourra être compensée par une augmentation du terme U_P , due à la forte déformabilité de I^- (Br : 3,90; I^- : 6,02), si bien que Q, et, par suite l'aptitude de Me à former des complexes de coordinence élevée pourrait bien passer par un maximum lorsque $\text{X} = \text{Br}$.

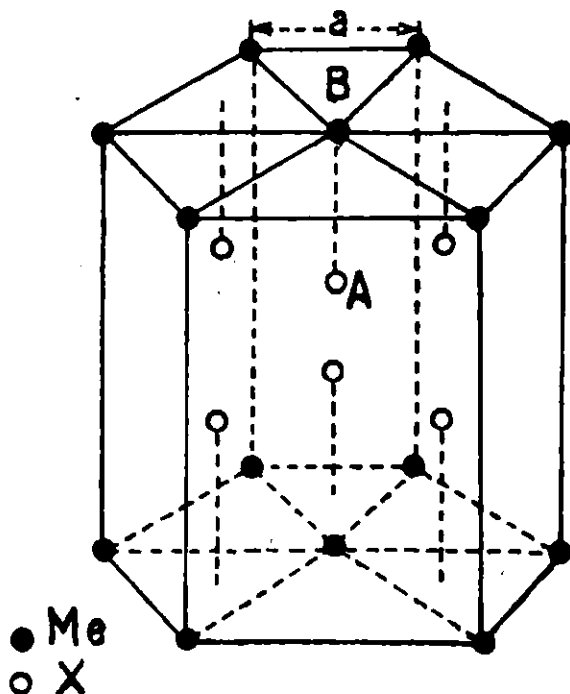
Si nous appelons α_a la déformabilité de l'anion, et ρ le rayon du cation simple, le terme U_P est proportionnel à $\frac{\alpha_a}{(\rho + \pi_a)^4}$ comme nous le verrons; α et r_a variant dans le même sens, nous ne pouvons pas prévoir *a priori* s'il y a, ou non augmentation du terme U_P , lorsque r_a croît, et, dans l'affirmative, si cette augmentation peut compenser la diminution du terme $(U_E - U_G)$, d'où la nécessité des calculs que nous allons effectuer (***). Pour en finir avec

valeur de Q plus forte, coordinence en général plus faible. Voilà pourquoi il est possible de dire que la coordinence d'un composé complexe augmente avec sa chaleur de formation; il n'en reste pas moins vrai que cette manière de s'exprimer est impropre.

(**) La valeur de la déformabilité de l'anion varie avec la nature du métal; nous prendrons ici les valeurs obtenus avec les halogénures de lithium, le rayon de Li^+ se rapprochant de celui des ions étudiés.

(***) Calcul de U_E . — Le réseau cristallin de MeX_4 , où $\text{X} = \text{Br}$ ou I doit être du type CdI_2 : le fait a été démontré dans plusieurs cas.

La figure ci-contre fait ressortir les caractéristiques d'un tel réseau :



les ions F^- , disons qu'en raison du faible rayon de F^- (1,35), le terme U_E est très élevé, d'où il résulte une valeur très faible (sans doute négative) de Q , ce qui explique les insuccès de mes tentatives de préparation des fluorures complexes, en accord avec les insuccès recueillis par d'autres auteurs, en particulier dans la préparation d'ammines de fluorures métalliques. De même, dans le cas des sulfates, la valeur de U_E est forte à cause de la charge double de l'anion, aussi je n'ai pu obtenir de sulfates complexes : cependant Rascanu (4) a obtenu un sulfate d'uranyle-antipyrine, mais ici le terme U_E n'est pas très grand, malgré la charge double de l'anion, à cause du gros volume du cation $(UO_2)^{++}$, ce qui explique cette obtention facile.

En ce qui concerne l'ion $(CSN)^-$, notons qu'il possède un dipôle permanent en raison même de sa constitution : la création de ce dipôle ne demande aucune énergie puisqu'il existe primitivement ;

nous voyons immédiatement que la répartition des Me^{++} autour des X^- n'est pas symétrique ; contrairement aux réseaux de coordination chaque molécule, y aura donc son individualité : une telle molécule sera constituée par exemple par l'ion A, l'ion B et l'autre ion, X symétrique de A par rapport à B. Le long de l'arc senaire se succèdent des amas consistant en une couche de Me^{++} comprise entre 2 couches de X^- . La distance entre une couche de Me^{++} et une couche de X^- est environ $\frac{c}{4}$, et, en moyenne, $c = 1,66 a$, ce qui donne $0,707 a$ pour la distance

A B, distance que nous appellerons r par la suite.

On peut décomposer U_E en plusieurs termes.

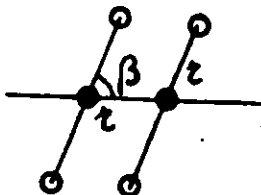
a) L'énergie interne de chaque molécule, soit $\frac{7}{2} N \frac{e^2}{r}$ par mol/g.

b) L'énergie entre les amas, énergie très faible, car les ions X^- d'un amas sont en regard des ions X^- de l'amas voisin : nous savons que cette attraction très faible entre 2 amas voisins est la cause de la structure lamellaire de tels cristaux : nous représenterons cette part d'énergie par un terme N_1 , qui doit peu varier en passant du bromure à l'iode, et qui, en tout cas, doit être faible.

c) L'énergie moléculaire due à l'action de chaque molécule sur celles qui l'entourent, à l'intérieur de l'amas :

2 molécules quelconques sont disposées suivant la figure ; l'énergie potentielle relative à 2 telles molécules se formule :

$$\Phi = e^2 \left(\frac{4}{\sqrt{x^2 + r^2 + 2rx \cos \beta}} + \frac{4}{\sqrt{x^2 + r^2 - 2rx \cos \beta}} - \frac{6}{x} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + 4r^2 + 4rx \cos \beta}} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + 4r^2 - 4rx \cos \beta}} \right)$$



On peut, à l'aide d'un théorème classique de géométrie analytique, exprimer $\cos \beta$ en fonction de l'angle φ déterminé par la droite joignant les centres des 2 molécules, considérées, et une droite de direction fixe (ici la direction choisie est située dans le plan de Me^{++} , perpendiculairement à la droite joignant les centres des ions de la

d'autre part, il doit être fortement polarisable ; son attraction par l'ion Me^{++} dégage donc, malgré son volume notable, une grande quantité d'énergie, ce qui se traduit par une valeur élevée du terme U_P ; la parenthèse aura donc une valeur notable, moins grande cependant que dans le cas de F, car ici c'est le terme U_P qui possède une forte valeur, et non le terme U_E , et l'on sait que l'énergie

molécule dont on calcule l'énergie par rapport à celles qui l'entourent). On obtient ainsi :

$\cos \beta = 0,82 \sin \varphi$, en tenant compte que $r = 0,707 a$.

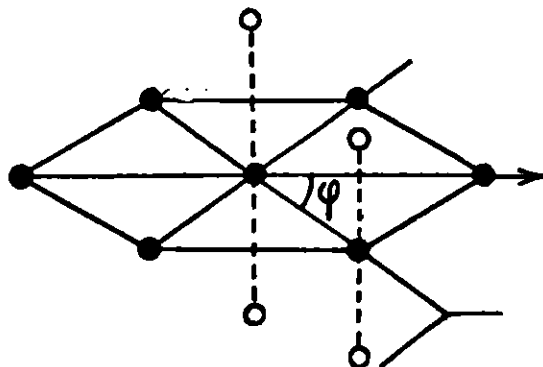


Fig. 8.

Après avoir remplacé $\cos \beta$ et r par leurs valeurs dans la formule donnant Φ , il s'agit maintenant de dénombrer les molécules entourant la molécule considérée, et les valeurs de x et $\sin \varphi$ correspondantes (à cause de la symétrie de la formule donnant Φ , seules les valeurs absolues de $\sin \varphi$ sont importantes).

1 ^{re} rangée : 6 mol. à la distance $x = a$	2 pour lesquelles $\sin \varphi = 0$		
	4	—	$= \pm 1/2 \sqrt{3}$
2 ^e rangée : 6 mol. à la distance $a \sqrt{3}$	2	—	$= 1$
	4	—	$= \pm 1/2$
3 ^e rangée : 6 mol. à la distance $2a$	2	—	$= 0$
	4	—	$= \pm 1/2 \sqrt{3}$
4 ^e rangée : 12 mol. à la distance $a \sqrt{7}$	4	—	$= \pm 1/2 \sqrt{3/7}$
	4	—	$= \sqrt{3/7}$
	4	—	$= 3/2 \sqrt{3/7}$
5 ^e rangée : 6 mol. à la distance $3a$	2	—	$= 1$
	4	—	$= \pm 1/2$

On peut *a priori* prévoir que lorsque x deviendra un peu grand, les molécules environnantes se comporteront comme un ensemble neutre, aussi ne considérons-nous pas l'action des molécules au delà de la 5^e rangée : les calculs montrent que cette manière d'opérer est légitime ; les calculs en question donnent :

$\Phi = 2,20 \frac{e^2}{a}$ ce qui donne par mol/g. $1/2 N \times 2,20 \frac{e^2}{a}$; le facteur $1/2$ provient de ce que, dans la sommation, chaque paire de molécules est comptée 2 fois.

En définitive :

$$U_E = \frac{7}{2} \frac{N e^2}{r} + 1,10 \frac{N e^2}{a} + N_1 = 6,05 \frac{N e^2}{a} + N_1 \text{ puisque } r = 0,707 a.$$

Calcul de U_P . — Le champ électrique E créé par les autres ions,

de polarisation est d'un ordre de grandeur inférieur à celui des forces électrostatiques proprement dites : la formation de complexes avec $(\text{CSN})^-$ sera donc possible, mais avec une coordinence réduite, inférieure semble-t-il à celle des complexes formés avec I^- .

induit dans chaque ion X^- , de déformabilité α_a , un dipôle de moment $\alpha_a E$.

Le champ dû à tous les autres ions X^- est nul par raison de symétrie ; pour la même raison, le champ provenant des ions Me^{++} est dirigé verticalement, et a pour valeur :

$$A = \frac{\sum_{x=\infty}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{3}}}{\sum_{d=\frac{c}{4}}^{\infty} \frac{2eD}{(y^2 + D^2)^{3/2}}}$$

en appelant y la distance de la projection de X^- (sur le plan contenant les Me^{++}) aux ions Me^{++} produisant le champ, et D la distance de l'ion X^- au plan contenant les Me^{++} .

Il faut d'abord effectuer les sommations par rapport à D , en supposant y constant, D prend successivement les valeurs :

$$\frac{c}{4}, -\frac{3}{4}c, \frac{5}{4}c, -\frac{7}{4}c, \dots \text{ donc :}$$

$$A = \frac{2e}{c^2} \sum \frac{z^{1/2}}{\left(\frac{z^2}{16} + \frac{y^2}{c^2}\right)^{3/2}} \quad \text{en posant } D = \frac{zc}{4}$$

$$A = \frac{32e}{c^2} \left\{ \left[\frac{1}{\left(16\frac{y^2}{c^2} + 1^2\right)^{3/2}} - \frac{3}{\left(16\frac{y^2}{c^2} + 3^2\right)^{3/2}} \right] + \left[\frac{5}{\left(16\frac{y^2}{c^2} + 5^2\right)^{3/2}} - \frac{7}{\left(16\frac{y^2}{c^2} + 7^2\right)^{3/2}} \right] + \right. \\ \left. \left[\frac{4z+1}{\left(16\frac{y^2}{c^2} + |4z+1|^2\right)^{3/2}} - \frac{4z+3}{\left(16\frac{y^2}{c^2} + |4z+3|^2\right)^{3/2}} \right] \right\}$$

série dans laquelle z prend les valeurs 0, 1, 2, ..., ∞ .

La quantité à calculer étant fonction de z , nous pouvons écrire, en désignant par ω une valeur particulière de z :

$$f(\omega+1) < \int_{\omega}^{\omega+1} f(z) dz < f(\omega)$$

$$f(\omega+2) < \int_{\omega+1}^{\omega+2} f(z) dz < f(\omega+1)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$f(\omega+k) < \int_{\omega+k-1}^{\omega+k} f(z) dz < f(\omega+k+1)$$

Ce qui donne, en additionnant membre à membre, et appelant S la somme à calculer, de l' $(\omega+1)^{\text{e}}$ terme au terme ∞ :

$$S < \int_{\omega}^{\infty} f(z) dz < s + f(\omega),$$

ce qui donne à la fois, et la somme S , et l'erreur maxima.

L'intégrale tend vers une limite lorsque la variable tend vers l' ∞ . Elle se calcule sans difficulté, par exemple :

$$\int \frac{(4z+1) dz}{\left(16\frac{y^2}{c^2} + |4z+1|^2\right)^{3/2}} = \frac{c-1}{4\sqrt{16\frac{y^2}{c^2} + (4z+1)^2}}$$

Les calculs donnent, comme valeur de l'énergie de formation de complexes dont l'halogénure McX_2 cristallise dans le système de l'iodure de cadmium :

$$Q = F - Ne^2 \left(\frac{5,37}{a} + \frac{27,7 \alpha_a}{a^4} - \frac{5,04}{r_c + r_a} \right)$$

en faisant le changement de variable intermédiaire :

$$\frac{16 \gamma^2}{c^2} + (4z+1)^2 = \eta^2,$$

γ n'étant naturellement pas considéré comme une variable, mais comme un paramètre. Le dénombrement des ions Me^{++} contenus dans chaque plan (M_e) donne :

1 ^{re} rangée :	3 ions à la distance	$y = a \sqrt{1/3}$
2 ^e rangée :	3 — — —	$y = a \sqrt{4/3}$
3 ^e rangée :	6 — — —	$y = a \sqrt{7/3}$
4 ^e rangée :	6 — — —	$y = a \sqrt{13/3}$
5 ^e rangée :	3 — — —	$y = a \sqrt{18/3}$

Le calcul s'opérera donc en donnant à γ chacune de ces valeurs, et faisant varier D (où si l'on préfère z), étant bien entendu qu'au delà du 4^e terme, la somme en γ se calculera au moyen de l'intégrale donnée ci-dessus.

Au delà de la 5^e rangée d'ions Me^{++} , nous assimilerons pour plus de facilité les plans contenant les Me^{++} à des couronnes circulaires chargées

électriquement avec une densité uniforme $\sigma = \frac{4e}{\pi^2 \sqrt{3}}$. Le champ créé par

de telles couronnes est :

$$A' = 2 \pi \sigma \sum_{d=\frac{c}{4}}^{d=\infty} D \int_y^{\infty} \frac{y}{(y^2 + D^2)^{3/2}} dy$$

La 6^e rangée correspondant à une distance $\gamma = 2,50 a$, et la 5^e à une distance $\gamma = 2,30 a$, nous prendrons pour limite inférieure de l'intégrale : $\gamma = 2,40 a$.

Les calculs se font de la même manière que précédemment ; au total :

$$E = A + A' = 7,07 \frac{e^2}{a^2}$$

L'énergie de polarisation étant $\alpha_a \frac{E^2}{2}$, il vient :

$U_P = 50 N \frac{e^2}{a^4} \alpha_a$ par mol/g. (on se rappellera qu'il y a 2 N ions X^- par mol/g.).

Calcul de l'énergie de Born.

Pour achever ce calcul d'énergie réticulaire, il reste à calculer l'énergie U_B due aux forces de répulsion de Born, laquelle pourra se représenter par un terme en $\frac{B}{a^9}$, B étant une constante caractéristique de notre type de réseau, donc :

avec la relation déjà démontrée: $(r_s + \rho) = 0,707a$; nous négligeons le terme N_s .

Dans le cas du cobalt, $a = 3,96$ (31) pour l'iodure, $a = 3,685$ pour le bromure (32).

On fera dans cette formule: $a_s = 3,90$ pour Br^- et $6,02$ pour I^- :

$$r_c = 7 \text{ \AA} \quad r_a = 1,95 \text{ \AA} (\text{Br}), 2,15 (\text{I})$$

On trouve ainsi $Q = F - 214.000 \text{ cal.}$ pour le bromure; $Q = F - 216.000 \text{ cal.}$ pour l'iodure, Q étant de l'ordre de 10.000 cal. La différence, en faveur du bromure, est en vérité faible; à ceci, on peut objecter qu'une différence de chaleur de formation de 2.000 cal. n'est pas négligeable, et qu'enfin si l'on examine les approximations effectuées la différence réelle doit être supérieure à celle calculée: toujours est-il que nous pourrions parvenir à démontrer qu'il était fort possible que Q passe par un maximum pour les bromures (*). En concordance avec cette constatation, j'ai démontré expérimentalement l'existence d'un maximum de coordinence pour le bromure, en ce qui concerne les complexes du cobalt avec le pyramidon, et surtout l'aminopyridine comme nous le verrons plus loin. Notons qu'en ce qui concerne le pyramidon, la coordinence d'un métal vis-à-vis de cette base ne peut dépasser 2 (du moins on ne connaît aucun exemple du contraire), ce fait dépend de considérations d'ordre stérique. et non énergétique, nous y avons fait allusion à la fin du précédent mémoire, car dans ces questions de coordinence, le problème stérique conditionne le problème énergétique.

Considérons à nouveau la formule donnant Q : nous voyons sans peine que le terme dépendant de la polarisation, proportionnel à

énergie réticulaire de MeX^2 :

$$U_E + U_P + U_B = N \left(6,05 \frac{e^2}{a} + 50 a_s \frac{e^2}{a^2} + \dots \right) - \frac{B}{a^3}$$

On déterminera B en écrivant que le système est en équilibre, soit

$$\frac{\partial}{\partial a} (U_E + U_P + U_B) = 0, \text{ ce qui donne, tous calculs effectués:}$$

$$U_S = Ne^2 \left(\frac{5,37}{a} + \frac{27,7 a_s}{a^2} \right) + N_s$$

Le lecteur objectera qu'il serait plus facile, et surtout plus exact, de calculer cette énergie par un cycle analogue à celui de Haber-Born. Ce calcul a cependant le très grand avantage, pour les considérations théoriques que nous développons, de faire la part de ce qui revient à l'énergie purement électrostatique, soit $5,37 N \frac{e^2}{a}$, et à l'énergie de polarisation soit: $27,7 Ne^2 \frac{a_s}{a^2}$.

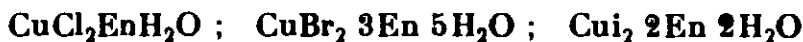
(*) Nous n'avons pas calculé Q pour les chlorures: la formule établie ne s'applique pas à un tel calcul, car MeCl_2 ne cristallise pas dans le modèle de l'iodure de cadmium. Toutefois, nous avons expliqué pourquoi elle devait être inférieure à celle de bromures et iodures.

$\frac{1}{a^4}$, augmentera plus vite que le terme en $\frac{1}{a}$ lorsque le rayon ρ de Me^{++} (et par suite a) diminuera : on peut donc prévoir que la différence d'énergie Q entre le bromure et l'iodure ira en augmentant lorsque nous passerons du cobalt, par exemple au cuivre : le calcul est facile dans le cas du cuivre, et ne laisse plus place à aucun doute. On trouve, en faisant $\rho = 0,6 \text{ \AA}$. (Valeur calculée à partir de l'oxyde).

$Q \text{ bromure} = F - 226.000 \text{ cal.}$

$Q \text{ iodure} = F - 242.000 \text{ cal.}$ (à condition que la formation d'iodure cuivrique complexe soit possible ; pour plus de détails à ce sujet, voy. le prochain mémoire).

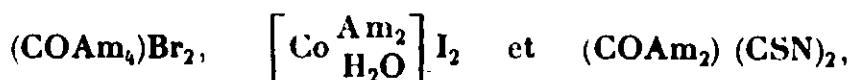
Effectivement, on connaît, comme complexes de coordinence maxima, du cuivre avec l'éthylène diamine (Grossmann et Schück (33) ; Morgan et Burstall) (34).



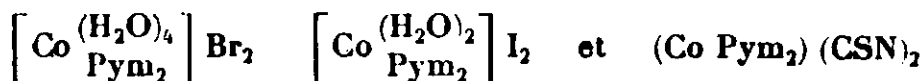
En ce qui concerne le lithium (dont le rayon de l'ion est faible également) Simon et Glauner (35) ont également constaté, dans l'étude des combinaisons halogénées de sels de lithium avec les amines aliphatiques, un indice de coordination plus élevé pour le bromure que pour l'iodure, et surtout le chlorure.

On voit que, pour le cuivre, la différence de valeurs de Q est notable pour le bromure et l'iodure ; pour le cobalt, cette différence s'atténue, et, il est à prévoir que pour des rayons ioniques un peu plus grands, la différence s'inversera en faveur de l'iodure : effectivement, pour les complexes de zinc, manganèse et cadmium, il n'y a plus de maximum de coordinence pour le bromure, mais c'est souvent pour l'iodure qu'un maximum a lieu : c'est ainsi qu'on connaît $(\text{MnAnt}_2)\text{Cl}_2$; $(\text{MnAnt}_2)\text{Br}_2$; $(\text{MnAnt}_6)\text{I}_2$; en ce qui concerne l'ion $(\text{CSN})^-$ nous avons vu précédemment que les thiocyanates des métaux à faible rayon ionique devaient adopter une coordinence réduite :

C'est ainsi qu'en ce qui concerne les sels de cobalt et amino-antipyrine on connaît :



Avec le pyramidon, j'ai préparé les complexes :



c'est-à-dire que le thiocyanate adopte une coordinence plus faible que le bromure et l'iodure.

Lorsque le rayon ionique augmente, le terme U_p diminue beaucoup, car le dipôle induit dans l'ion $(\text{CSN})^-$ devient négligeable ; U_p conserve cependant une valeur notable, car néanmoins le dipôle permanent de l'ion persiste, mais le terme U_k est faible,

donc la somme ($U_E + U_P$) est suffisamment faible pour que Q atteigne une valeur élevée ; c'est ce qui explique qu'on ait obtenu des thiocyanates de zinc tels que $(ZnAnt_6)(CSN)_2$, c'est-à-dire de coordinence plus élevée que pour le bromure et même l'iodure, quoiqu'il y ait certains indices d'existence d'un iodure tel que $(ZnAnt_6)I_2$. Avec le manganèse, j'ai bien obtenu, comme il a été dit, le complexe $(MnAnt_6)I_2$, et $(MnAnt_2)(CSN)_2$, et non pas $(MnAnt_6)(CSN)_2$, mais nos propres résultats ne signifient pas que ce dernier ne puisse être obtenu par une méthode appropriée.

A cette manière de voir, on peut objecter ceci : les halogénures de cobalt donnent avec l'ammoniac et la pyridine des complexes qui ne passent pas par un maximum de coordinence pour l'un quelconque de ces halogénures ; il est facile d'en voir la raison : pour ces dipôles de faible volume, le terme F est très grand (car il est certain que l'attraction de la molécule dipôle par l'ion central est d'autant plus grande que cette molécule est moins volumineuse), aussi, pour tous ces halogénures, Q étant élevée sera suffisante pour que l'existence de complexes de coordinence élevée soit possible dans tous les cas : il est bien évident que si F , et par suite Q est grand, ce n'est pas une différence de 2.000 ou 4.000 calories dans la valeur de $Q_{bromure}$ et Q_{iodure} qui jouera un grand rôle dans la possibilité d'existence de ces complexes : par contre, si Q est petite, cette différence de 2.000 ou 4.000 calories se traduit par un écart relatif notable. En d'autres termes, si nous voulons, dans le cas de complexes dérivés de métaux à faibles rayons ioniques, constater un maximum de coordinence pour le bromure, il ne faudra pas avoir recours à des molécules dipôles de faible volume, mais à des molécules de gros volume, comme précisément le pyramidon et l'aminoantipyrine, étant entendu que pour les métaux à plus gros rayon ionique (supérieur à 0,80), ce maximum relatif au bromure disparaîtra.

*Variations de la coordinence d'une même halogénure,
avec la nature du métal.*

Tout à fait au début, nous avons donné l'expression exacte de F .

$$F = \frac{2ne(p + p_a)}{d^2} - nb \frac{(p + p_a)^2}{d^3} - \frac{np_a^2}{2a} - \frac{nB}{d^9}$$

d est la distance du centre du dipôle au centre de l'ion.

Appelons comme avant :

- r_c le rayon de l'ion complexe ;
- ρ le rayon de l'ion métallique simple ;
- r_a le rayon de l'anion halogène.

Nous pouvons poser, $d = \rho + k$, k est sensiblement une constante pour une même molécule dipôle, quel que soit ρ ; si cette molécule était sphérique et si le centre du dipôle coïncidait avec le centre de

cette sphère, k en serait le rayon ; dans ce cas, r serait de l'ordre de grandeur de $(d + k)$ ou $(\rho + 2k)$. Quoiqu'il n'en soit pas ainsi, nous admettrons qu'il existe une telle relation, seulement approchée, entre ces ordres de grandeur.

En négligeant les termes d'ordre supérieur, dans l'expression de F , on obtient :

$$F = \frac{2ne(p + p_a)}{(\rho + k)_2} - \theta$$

θ diminuant très rapidement quand ρ croît, et étant faible vis-à-vis du terme qui le précède.

L'expression complète de Q s'écrit donc, en posant $a = \frac{r_a + \rho}{0,707}$:

$$Q = \frac{2ne(p + p_a)}{(\rho + k)^2} - \theta - Ne^2 \left[\frac{3,8}{(\rho + r_a)} + \frac{8,22 \alpha_a}{(\rho + r_a)^4} - \frac{5,04}{r_c + r_a} \right]$$

$\frac{5,04}{r_c + r_a}$ est pratiquement indépendant du rayon ρ du métal, à cause de la forte valeur de k : k est de l'ordre de 3 Å, r_c de l'ordre de 7 Å, et ρ de l'ordre de 0,7.

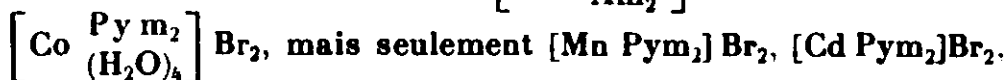
On pourra écrire :

$$Q = \frac{2ne(p + p_a)}{\rho + k)^2} - Ne^2 \left[\frac{3,8}{(\rho + r_a)} + \frac{8,22 \alpha_a}{(\rho + r_a)^4} \right] + C^{te}$$

Il apparaît que $(\rho + k)$ et $(\rho + r_a)$ sont du même ordre de grandeur.

Lorsque croîtra le terme en $\frac{1}{(\rho + k)^2}$ décroîtra plus vite que le terme soustractif en $\frac{1}{(\rho + r_a)}$, donc Q diminuera lorsque ρ augmentera : les complexes dérivés de métaux volumineux auront en général une coordinence réduite.

Ainsi j'ai obtenu les complexes :



et même (Cd Py m) Cl₂ ;

Enfin, Rascanu, avec le cation uranyle très volumineux, n'a obtenu que le composé (UO₂Py m)Cl₂..., etc.

Tout ceci a lieu dans le cas de chlorures et bromures, mais il peut en être tout autrement lorsque α_a est grand, c'est-à-dire dans le cas des thiocyanates et iodures : la partie soustraite de Q se compose alors de 2 termes : le premier décroissant moins vite et le second en $\frac{1}{(\rho + r_a)^4}$ décroissant plus vite que $\frac{1}{(\rho + k)^2}$ lorsque ρ croît ; si le 2^e terme n'est pas petit vis-à-vis du 1^{er}, c'est-à-dire si α_a est

grand, la partie soustraite de Q peut décroître plus rapidement que $\frac{2ne(p+p^2)}{(p+k)^2}$, et par suite, la coordinence pourra augmenter avec p , du moins pour un certain intervalle de variations de p : ceci ne pourra, comme il a été spécifié, être constaté que dans le cas d'iodures et thiocyanates, et pour des molécules dipôles volumineuses.

Ainsi, on obtient avec le thiocyanate de zinc, le complexe : $(ZnAnt_6)(CSN)_2$ avec l'iodure de manganèse le complexe $(MnAnt_6)I_2$.

J'ai préparé les combinaisons $\left[Mn \begin{smallmatrix} Pym_2 \\ (H_2O)_2 \end{smallmatrix} \right] I_2$, $(MnPym_2)(CSN)_2$, etc. de coordinences égales, et non inférieures, à celles de cobalt, alors que les chlorures et bromures correspondants ont des coordinences inférieures.

Par l'exposé semi-quantitatif qui précède, je pense avoir montré les relations qui existent entre la coordinence des complexes, et certaines données, telles que grosseur des ions entrant dans leur formation ; j'ai montré quelles sont les conditions les plus favorables pour constater de telles relations ; nous allons passer à l'étude d'exemples concrets qui est dans une certaine mesure, le but de la partie expérimentale de ce travail.

II. Complexes cobalteux.

Leur étude est particulièrement instructive dans le sens de l'exposé théorique que nous venons d'effectuer : c'est ainsi que, dans les bromures, le cobalt s'adjoint 2 molécules de pyrimidon et 4 molécules d'eau (ou de pyridine) ou bien 4 molécules d'aminopyrine, tandis que, dans les iodures, le cobalt s'adjoint 2 molécules de pyrimidon et 2 molécules d'eau, ou bien 2 molécules d'aminopyrine et 1 molécule d'eau ; enfin, dans les thiocyanates (l'anion CSN étant très polarisable, vu sa constitution), le cobalt ne s'adjoint que 2 molécules de base, sans molécule d'eau. Quant aux chlorures, non seulement ils donnent une coordinence inférieure, mais le cobalt entre dans la constitution d'un anion complexe $(CoX_4)^{--}$, conduisant sans doute à un arrangement plus stable que la formation d'un complexe normal (c'est-à-dire d'un complexe ne renfermant du cobalt que dans son cation).

Remarquons également, ceci est fort important, que lorsque le cobalt entre dans la constitution d'un anion complexe, ce dernier est de la forme $(CoX_4)^{--}$, et non $(CoX_3)^{-}$ ainsi que l'ont montré les mesures de transport dans le cas des bases étudiées. La tétracoordinence d'anions cobalteux a été mentionnée par Percival et Wardlaw (37) qui ont préparé des cobaltotétrahalogénures de pyridine et de ses analogues ; j'ai préparé de même les sels d'antipyrine et pyrimidon, et j'ai déterminé de plus la constitution de l'anion complexe dans les sels du type $CoX_2 \cdot 2 Ant$, qui doivent s'écrire $(CoX_4)(CoAnt_4)$ et sont des autocomplexes : actuellement d'ailleurs, on a un certain nombre d'indices de l'existence d'anions du type $(CoX_4)^{--}$, dont l'existence avait été prévue, puis démontrée, dans

les solutions bleues des halogénures de cobalt dans un certain nombre de solvants, concurremment avec l'existence de l'anion $(\text{CoX}_3)^-$ ou $(\text{CoX}_6)^{---}$ (36). Indiquons que l'on a bien obtenu l'acide $\text{CoCl}_3\text{H}, 3\text{H}_2\text{O}$, que l'on écrit parfois $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{Cl}_3) \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix} \right] \text{H}$, mais non l'acide CoCl_4H_2 , alors qu'ainsi que je viens de le montrer, on a préparé ses sels.

*Chlorure de cobalt et antipyrine : $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{Ant}$,
ou mieux : $(\text{CoCl}_4)(\text{Co Ant}_4)$.*

Woynoff (38) a remarqué que l'évaporation d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt et d'antipyrine donnait un dépôt d'une coloration bleue intense : il n'indique rien sur la composition de ce dépôt. J'ai évaporé une solution aqueuse des 2 corps et ai recueilli les premiers cristaux qui se déposaient ; leur étude m'a montré que le complexe obtenu était identique à celui préparé par le procédé suivant, qui est plus rapide et donne un meilleur rendement :

Dans 60 cm³ d'alcool amylique, dissoudre 12 g. de chlorure de cobalt préalablement desséché à l'étuve à 120°, porter à l'ébullition, puis ajouter, en agitant, 25 g. d'antipyrine en poudre. Laisser refroidir lentement ; il se forme sur les parois du récipient un dépôt bleu amorphe adhérent, élastique à chaud, dur et cassant à froid, constitué par le complexe $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{Ant}$ impur. Ce dépôt amorphe est d'autant plus abondant que le refroidissement a été plus rapide, et que le chlorure de cobalt employé contenait plus d'eau. Ensuite, se forme plus lentement, et en plus petite quantité, un dépôt cristallin bleu vif, qui est la combinaison cherchée. Le dépôt amorphe peut être traité à nouveau par l'alcool amylique.

En remplaçant l'alcool amylique par l'alcool éthylique ; le rendement est moins bon, à cause de la solubilité notable de la combinaison dans ce solvant, mais cette dernière peut ainsi être obtenue dans un état de grande pureté, et en cristaux plus gros que précédemment.

Trouvé Co 11,63 Ant 75,01 Calculé Co 11,66 Ant 74,31

Petits cristaux bleu vif, solubles dans l'alcool et l'acétone, insolubles dans le chloroforme, mais solubles dans ce solvant s'il contient de l'antipyrine. Il fond à 154°.

Sa constitution a été déterminée par des expériences de transport dans l'alcool. Il a fallu opérer à 48°, car à la température ordinaire, la combinaison n'est pas suffisamment soluble dans l'alcool pour que le courant passe de façon appréciable.

Intensité : voisine de 5 milliampères. Temps : 7 heures. Poids de cuivre déposé : 37 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — Recueilli 9.789 mg. de liquide auquel correspondent 601,2 mg de chlorure d'argent.

Primitivement, une prise de liq. de 9.750 mg. a donné 765 mg. de chlorure d'argent, ce qui, rapporté à 9.789 mg., donne 768 mg. de chlorure d'argent.

La différence de 166,8 mg. de chlorure d'argent, correspond à une perte, en atomes de cobalt, et pour 1 faraday, de :

$$\frac{166,8}{287} \times \frac{31.800}{37 \times 1.000} = 0,499 \text{ Co.}$$

L'application de la formule (I) du précédent mémoire, donne, pour $n = 0,52$, $a = 0,91 + 0,001 c$, c'est-à-dire $a = 1$ quel que soit c .

Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 9800 mg. de liq. renfermant 988,1 mg. d'antipyrine.

Primitivement, une prise de liq. a donné un poids d'antipyrine qui, rapporté à 9.800 mg. de liq. se chiffre à 1198 mg. (*).

La différence de 209,9 mg. correspond à une perte anodique (ou un gain cathodique), pour 1 faraday, de $\frac{209,9}{188} \times \frac{81800}{37 \times 1000} = 0,96 \text{ mol. antipyrine.}$

L'application de la formule (II) du précédent mémoire donne, pour $c = 0$, $\gamma = 0$; pour $c = 1$, $\gamma = 0,96 = 1$.

Dans le premier cas, l'autocomplexe s'écrit $(\text{CoCl}_4)(\text{CoAnt}_4)$; dans le second cas : $\left(\text{Co}_{\text{Ant}}^{\text{Cl}_3}\right)\left(\text{Co}_{\text{Ant}_3}^{\text{Cl}}\right)$. Cette dernière formule est fort peu probable; les autres formules obtenues en donnant à c d'autres valeurs différentes de 0 conduisent à des absurdités : il est donc indiqué d'adopter la première solution, soit $(\text{CoCl}_4)(\text{CoAnt}_4)$ qui fait du complexe un cobaltotétrachlorure de cobalt-tétranti-pyrine.

En reprenant la formule (I) et en y faisant $a = 1$, $c = 0$, $\varphi = 0,499$, on trouve la valeur exacte de n , soit : $n = 0,499 = 0,50$: ce résultat montre qu'à 48°, les mobilités de l'anion et du cation sont très voisines.

*Bromure de cobalt et antipyrine : $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{ Ant}$,
ou mieux : $(\text{CoBr}_4)(\text{CoAnt}_4)$*

Même façon d'opérer et mêmes proportions que pour le chlorure, mais le chlorure de cobalt doit être remplacé par le bromure anhydre, poudre vert clair obtenue en chauffant à l'étuve vers 120° le bromure $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ du commerce.

Trouvé	Co 9,90	9,94	Ant 63,30	63,48	Calculé	Co 9,91	Ant 63,20
--------	---------	------	-----------	-------	---------	---------	-----------

Poudre cristalline bleu sombre fondant à 193°. Sa solubilité dans les solvants organiques est plus faible que celle du chlorure; aussi n'a-t-on pu déterminer sa constitution par des expériences de transport, mais en raison de ses analogies avec le chlorure, on peut lui attribuer une formule identique, soit $(\text{CoBr}_4)(\text{CoAnt}_4)$.

(*) Ainsi qu'il a été dit par ailleurs, on a eu soin d'ajouter, au début de l'électrolyse, un petit excès d'antipyrine.

*Iodure de cobalt et antipyrine : $\text{CoI}_2, 2 \text{ Ant}$,
ou mieux : $(\text{CoI}_4)(\text{CoAnt}_4)$*

Il est assez délicat de préparer de l'iodure de cobalt, ou tout au moins les procédés employés habituellement ne permettent pas d'obtenir ce corps rapidement ; voici un procédé dont je me suis servi pour obtenir rapidement une solution de ce sel : on pulvérise finement et mélange intimement 12 g. de nitrate de cobalt cristallisé et 20 g. d'iodure de potassium, on humecte le tout avec de l'acétone de façon à obtenir une bouillie que l'on agite énergiquement. Au bout de 20 minutes, la masse bleu foncé obtenue est épuisée par l'acétone ou l'alcool ; la solution est filtrée et évaporée rapidement si l'on veut obtenir l'iodure de cobalt pur hydraté et cristallisé. Dans le cas actuel, la masse bleu obtenue précédemment est épuisée par le moins d'alcool possible, la solution filtrée (*) est traitée par 10 g. d'antipyrine en poudre que l'on y dissout ; bientôt apparaissent des aiguilles bleues que l'on essore et lave à l'alcool.

Trouvé	Co 8,61	Ant 54,02	Calculé	Co 8,56	Ant 54,58
--------	---------	-----------	---------	---------	-----------

Aiguilles bleues, devenant bleu vert à l'air ; conservées un certain temps, elles libèrent un peu d'iode. Cette combinaison est encore moins soluble que le bromure dans l'alcool froid, mais elle se dissout assez facilement dans l'alcool bouillant, ce qui permet de la purifier aisément ; elle est très soluble dans l'acétone et fond à 168°. Ses analogies avec les chlorure et bromure permettent de lui attribuer une constitution identique, soit : $(\text{CoI}_4)(\text{CoAnt}_4)$.

*Cobaltotétrachlorure d'antipyrine (**) : $(\text{CoCl}_4)(\text{AntH})_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$.*

En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique anhydre dans une solution alcoolique concentrée de $\text{CoCl}_2, 2 \text{ Ant}$, la liqueur s'échauffe, lorsque l'acide n'est plus absorbé, on abandonne à l'évaporation : au bout de quelques jours cristallisent de beaux prismes bleus, larges et courts, répondant à la composition : $\text{CoCl}_2, 2 \text{ HCl}, 2 \text{ Ant}, 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Trouvé	Co 9,16	9,27	Cl 22,80	22,40	Ant 58,97	58,50	$\text{H}_2\text{O}(***)$ 8,39	8,68
Calculé	Co 9,32		Cl 22,43		Ant 59,39		H_2O 8,52	

Ces cristaux sont solubles dans l'acétone, très solubles dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme ; ils fondent à 80° en perdant leur eau ; à 115°, cette dernière part rapidement, le produit devient visqueux et donne par refroidissement des plaques bleues hygroscopiques.

(*) La solution alcoolique d'iodure de cobalt doit être employée le jour même de sa préparation, car elle est peu stable et libère facilement de l'iode.

(**) Nous devrions dire « cobaltotétrachlorure d'antipyrinium ».

***) L'eau est dosée par perte de poids à l'étuve, à 110°.

L'électrolyse dans l'alcool absolu n'a donné que des traces de cobalt à la cathode : on est donc conduit à lui accorder la formule $\text{CoCl}_4(\text{Ant H})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: le rôle des molécules d'eau n'a pu être clairement précisé.

Dans un tel composé, nous sommes certains de l'existence de l'anion $(\text{CoCl}_4)^{--}$; nous allons profiter de cette certitude pour déterminer l'ordre de grandeur de sa mobilité ; cette ordre de grandeur nous servira dans l'établissement des hypothèses à partir desquelles nous avons édifié une méthode de détermination de la structure des autocomplexes, au début du précédent mémoire.

Détermination de l'ordre de grandeur de la mobilité de $(\text{CoCl}_4)^{--}$. — Il est nécessaire que l'alcool employé soit rigoureusement anhydre, sans quoi les résultats obtenus sont entachés d'erreur grossière ; il est également important au plus haut point que le sel soit débarrassé, par une exposition à l'air pendant plusieurs semaines, des traces d'acide chlorhydrique qu'il pourrait contenir ; enfin, l'eau elle-même faisant partie intégrante du sel peut prendre part au transport du courant, et, s'accumulant dans un des compartiments, devenir nuisible ; c'est pourquoi, il est souhaitable, avant d'utiliser le sel, d'éliminer environ les $3/4$ de son eau par chauffage à l'étuve, sans cependant pousser plus loin la déshydratation afin d'éviter une décomposition éventuelle. Moyennant l'observance de ces précautions, l'électrolyse est assez délicate, beaucoup plus que pour les sels à cations métalliques.

Mode opératoire et calcul. — Intensité : voisine de 15 milliamp. Temps : 5 h. Poids Cu déposé : 80 mg.

Seul le compartiment cathodique a été analysé.

Recueilli 10.112 mg. de liq. auxquels correspondent 3.001 mg. de chlorure d'argent.

Primitivement, une prise de liq. a donné un poids de chlorure d'argent qui, rapporté à 10.112 mg. se chiffre à 3.397,3 mg.

La différence, soit 396,3 mg., représente, pour 1 faraday, une perte de :
$$\frac{396,3 \times 31800}{143,5 \times 80 \times 1000} = 1,097 \text{ Cl.}$$

Si le nombre de transport de $(\text{CoCl}_4)^{--}$ eût été 1, la perte cathodique eût été de 2 atomes Cl ; la perte étant seulement de 1,097, le nombre de transport de $(\text{CoCl}_4)^{--}$ en solution alcoolique sera : 0,548.

La mobilité de (Ant H) étant supposée égale à 21,4 (voyez à ce sujet le début du mémoire précédent), on en déduit la mobilité de $(\text{CoCl}_4)^{--}$ qui est de : 26,1 (moyenne de 3 expériences).

Cobaltotétrachlorure de pyramidon ()* : $(\text{CoCl}_4)(\text{PymH}_2) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Dissoudre du chlorure de cobalt dans l'acide chlorhydrique concentré, puis ajouter du pyramidon ; chauffer pour dissoudre le tout ; la liqueur bleu foncé obtenue est abandonnée un jour à 0° : on obtient ainsi un dépôt volumineux bleu formé d'aiguilles plus ou moins longues ; si la concentration de la liqueur est suffisam-

(*) Le pyramidon a 2 fonctions basiques.

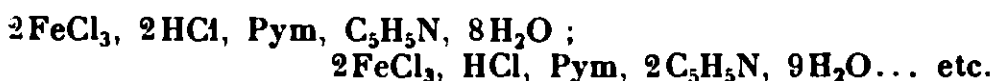
ment grande, il y a prise en masse. Le produit ainsi obtenu a la composition $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{HCl Pym} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Trouvé	Co	12,26	12,12	Cl	22,23	20,34	Pym	47,20	47,30	H ₂ O	10,84	10,89
Calculé	Co	12,06		Cl	20,04		Pym	47,44		H ₂ O	11,04	

Aiguilles bleues, peu solubles dans l'alcool absolu, mais notamment solubles dans l'alcool contenant de petites quantités d'eau, solubles dans l'acétone.

Cette combinaison perd plus difficilement son eau que la combinaison précédente, et ce, à une température mal définie.

En opérant avec le chlorure ferrique, Weinlaud et Schmid avaient obtenu divers ferrichlorures contenant à la fois de l'antipyrine (ou du pyramidon) et de la pyridine (ou de la quinoléine) tels :



Je n'ai pu obtenir, malgré la diversité des moyens utilisés, de composés analogues avec le chlorure de cobalt; ainsi, en faisant passer de l'acide chlorhydrique anhydre dans une solution alcoolique de pyridine et pyramidon, j'ai obtenu seulement le composé $(\text{CoCl}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ déjà mentionné par Percival et Wardlaw: en dissolvant du chlorure de cobalt et du pyramidon dans de l'acide chlorhydrique chaud, ajoutant de la pyridine et abandonnant à 0°, la cristallisation se produit plus difficilement, et les cristaux sont plus gros et de même aspect qu'en l'absence de pyridine; ils contiennent du pyramidon et de la pyridine dans un rapport de 10/1, et ne contiennent plus de pyridine après une recristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré: il est donc fort probable que la pyridine décelée constituait une impureté.

Chlorure de cobalt et pyramidon: CoCl_2Pym , ou mieux : $(\text{CoCl}_4)(\text{CoPym}_2)$.

Dans 60 cm³ d'alcool amylique, dissoudre 12 g. de chlorure de cobalt préalablement desséché à l'étuve, porter à l'ébullition, puis ajouter, en agitant, 17 g. de pyramidon en poudre. Il se forme presque immédiatement un précipité bleu, qui, par refroidissement, augmente d'importance. On essore et lave à l'alcool amylique.

La préparation de cette combinaison est moins délicate que celle de la combinaison analogue d'antipyrine.

Trouvé	Co	16,25	16,25	Pym	64,15	64,17	Calculé	Co	16,29	Pym	64,06
--------	----	-------	-------	-----	-------	-------	---------	----	-------	-----	-------

Poudre cristalline bleu terne, soluble dans l'acétone, très soluble dans l'alcool; soluble dans le chloroforme si ce dernier contient du pyramidon; elle fond à 271°.

Sa notable solubilité dans l'alcool l'a rendu apte à des mesures de nombres de transports permettant de déterminer: 1° sa consti-

tution ainsi que celle de tous les complexes analogues ; 2° la mobilité de l'anion, connaissant celle du cation (les mesures effectuées sur $(\text{CoCl}_4)(\text{Anth})_2$ avaient donné une valeur de cette mobilité qui n'était qu'approximative puisqu'on ne connaissant pas la valeur exacte de la mobilité de l'ion $(\text{Anth})^+$).

Mode opératoire. Intensité : voisine de 3,5 milliamp. Temps : 5 h. Poids Cu déposé : 15,8 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — Recueilli 10.849 mg. de liq. auxquels correspondent 1.281 mg. AgCl.

Primitivement, une prise de 9.984 mg. de liq. a donné un poids d'AgCl qui, rapporté à 10.849 mg., s'élève à 1.359 mg.

La perte, évaluée en atomes Co et pour 1 faraday, sera :

$$\frac{(1.359 - 1.281) \times 31.800}{1.000 \times 287 \times 15,8} = 0,547$$

L'application de la formule (I) donne, pour $n = 0,53$, $a = 1,06$ — $0,088$ $c = 1$, quelque soit c .

Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 10.445 mg. de liq. renfermant 1.068,4 mg. pyramidon.

Primitivement, une prise de 10.007 mg. de liq. a donné un poids de pyramidon qui, rapporté à 10.445 mg., se chiffre à 1.119 mg.

La perte, évaluée en molécules de pyramidon, par faraday, s'élève à :

$$\frac{(1.119 - 1.068,4) \times 31.800}{232 \times 1.000 \times 15,8} = 0,43$$

L'application de la formule (II) donne pour $c = 0$ $y = 0,08 = 0$
pour $c = 1$ $y = 0,51 = 1/2$

En faisant des remarques analogues à celles formulées à propos du complexe $\text{CoCl}_2\text{Ant.}$, nous voyons que la seule formule de constitution logique à adopter est $(\text{CoCl}_4)(\text{CoPym}_2)$, avec la coordinence habituelle de 2 du cobalt (et des autres métaux) vis-à-vis du pyramidon, et qui en fait un cobaltotétrachlorure de cobalt-dipyramidon.

Si nous reprenons maintenant la formule (I) et que nous y faisons $a = 1$, $c = 0$, $\varphi = 0,547$, nous obtenons $n = 0,547$.

Puisque nous savons, que la mobilité du cation est 21,4, il est facile d'en déduire la mobilité exacte de l'anion $(\text{CoCl}_4)^{-}$, soit : 25,8.

Bromures de cobalt et pyramidon.

En mélangeant des solutions acétoniques concentrées de bromure de cobalt et de pyramidon, on obtient, au bout d'un certain temps, un précipité cristallin violet bleu, qu'on essore avec rentrée d'air sec.

Cette substance répond à la composition $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{Pym}$.

Trouvé Co 8,63	Pym 67,99	Calculé Co 8,63	Pym 67,93
----------------	-----------	-----------------	-----------

Poudre cristalline violet bleu, peu soluble dans l'acétone (solution bleue), insoluble dans le chloroforme, soluble dans l'alcool (solution rose à froid, bleue à chaud), et fondant vers 182°.

Par un épuisement répété à l'aide de toluène bouillant, cette substance perd 1 molécule de pyramidon en donnant le composé bleu gris CoBr_2Pym , fondant à 250° et analogue au composé CoCl_2Pym : nous l'affecterons par suite d'une constitution analogue, soit : $(\text{CoBr}_4)(\text{CoPym}_2)$.

Quant au complexe CoBr_2Pym , je n'ai pu déterminer sa constitution d'une manière complète.

Les solutions alcooliques étant roses (*), il est probable qu'elles contiennent le cobalt sous forme de sel normal (c'est-à-dire que le métal est tout entier dans le catbion). J'ai vérifié cette hypothèse par des mesures de transport tout à fait analogues (**) aux mesures déjà mentionnées (je ne répète pas le détail du mode opératoire). La perte à la cathode et pour 1 faraday étant 0,26 Co, on en déduit, par application de la formule (I) où l'on fait $a=c=0$, $n=0,51$.

D'autre part, l'anode ayant perdu 0,53 mol. pyramidon, l'application de la formule (II) où l'on fait $n=1/2$, $a=c=0$, et où il est logique de poser $\gamma=0$ (ce qui revient à supposer que le pym. n'entre pas dans la constitution de l'anion, supposition logique puisque nous avons ici un sel normal), donne $x=z=2$; les solutions alcooliques renferment donc le complexe $(\text{CoPym}_2)\text{Br}_2$.

Quant aux solutions acétoniques, il a été impossible d'y effectuer des mesures de transport à cause de la faible solubilité du complexe ; j'ai essayé d'augmenter cette solubilité par addition d'un peu d'alcool, et ai opéré à chaud (de façon à supprimer toute existence de forme rose) : les résultats n'ont pas été constants, et je n'ai pu aboutir.

Cependant, il est curieux de rapprocher le comportement du complexe CoBr_2Pym , de celui de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co}4\text{Ant}$ que nous avons étudié dans le présent mémoire : tous les 2 donnent une solution alcoolique renfermant un sel normal : $(\text{CoPym}_2)\text{Br}_2$ pour le premier, $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$ pour le second ; la solution acétonique bleue du second renferme le complexe $(\text{CoAnt}_6)[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]$; par analogie, nous pouvons considérer que la solution acétonique de CoBr_2Pym contient le complexe $(\text{CoBr}_4)(\text{CoPym}_2)$, d'autant plus que, nous avons mentionné, ci-dessus, l'isolement d'un tel complexe (***) : nous assistons donc, une fois de plus, au comportement d'un complexe solide, donnant en solution des ions dont la structure ne correspond pas à la composition du complexe solide, cette structure variant avec la nature du solvant employé : le cas est suffisamment répandu, pour ne pas s'y attacher plus.

Si nous revenons maintenant à l'étude du complexe solide CoBr_2Pym (****), nous voyons qu'il est très avide d'eau ; exposé dans une atmosphère humide, il absorbe 10,64 0/0 de son poids

(*) Les solutions alcooliques de CoCl_2Pym sont aussi roses en présence d'un fort excès de pyramidon.

(**) J'ai opéré à 10° sur des solutions à 10 0/0 de complexe.

(***) D'ailleurs, les solutions de CoBr_2Pym , et CoBr_2Pym présentent les mêmes caractères, ce qui renforce beaucoup notre hypothèse.

(****) Ce complexe anhydre pourrait peut-être se formuler : $[\text{Co}^{\text{Pym}_2}\text{Br}_2]$, (voy. perchlorates de Co et antipyrine).

d'eau (calculé : 10,52) en donnant le complexe rose : $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou mieux $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Pym}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$; toutes les molécules d'eau font bien partie de l'ion complexe, car, par chauffage au-dessus de 80° , le complexe bleuit dès le début du départ de l'eau. Remarquons d'autre part la coordinence élevée du cobalt, fait que nous avons déjà observé à propos de $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_5 \\ \text{Ant}_3 \end{smallmatrix} \right] (\text{ClO}_4)_2$ dans le précédent mémoire et que nous allons observer dans le cas des bromures de cobalt et aminoantipyrine.

Rappelons également que, tandis que ce composé renferme l'ion $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Pym}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{smallmatrix} \right)^{++}$, l'iodure correspondant ne renferme que l'ion $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Pym}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{smallmatrix} \right)^{++}$. Nous y avons suffisamment insisté dans l'exposé théorique du début de ce mémoire, pour ne pas épiloguer plus longtemps sur cette question.

De la même façon que nous avons obtenu $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nous obtenons $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ par exposition de $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$ aux vapeurs de pyridine, de couleur rose saumon clair.

Iodures de cobalt et pyramidon.

J'ai préparé une solution acétonique d'iodure de cobalt selon le mode indiqué à propos de l'iodure de cobalt antipyrine. Si nous dissolvons du pyramidon dans une telle solution, la liqueur bleue obtenue donne bientôt naissance à un précipité rose $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qu'on essore et lave à l'acétone.

Trouvé	Co 7,29	7,27	Pym 57,00	57,11	H ₂ O 4,49	4,47
Calculé	Co 7,25		Pym 57,09		H ₂ O 4,42	

Poudre rose, insoluble dans l'acétone froide ; à chaud, on obtient une solution olive ; soluble en rouge dans l'alcool froid ; dans l'alcool bouillant, la solution devient olive, puis violacée.

Par chauffage, le complexe $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Pym}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{I}_2$ devient olive et anhydre vers 114° ; il fond peu au-dessus de cette température en donnant un liquide bleu foncé.

On peut dire, en ce qui le concerne, tout ce qui a été dit à propos du bromure ; le toluène bouillant lui fait perdre du pyramidon beaucoup plus difficilement ; on obtient ainsi une substance verte dont la composition se rapproche assez approximativement de CoI_2Pym .

Thiocyanates de cobalt et pyramidon.

J'ai obtenu les 3 complexes :



Martin (19), ajoutant une solution de thiocyanate alcalin à une

solution de sel de cobalt et de pyramidon a obtenu un précipité bleu gris dont il n'a pas cherché la composition.

Opérant dans des conditions identiques, et en milieu neutre, j'ai constaté que le précipité bleu devenait rapidement rose violacé, d'autant plus vite que le liquide est plus riche en pyramidon.

Le précipité rose violacé a la composition : $\text{Co}(\text{CSN})_2, 2 \text{ Pym}$.

Trouvé	Co 9,32	9,27	CSN 18,15	18,16	Pym 72,58	72,67
Calculé	Co 9,23		CSN 18,15		Pym 72,62	

Il peut s'écrire : $(\text{CoPym}_2)(\text{CSN})_2$.

Il est insoluble dans l'alcool froid, légèrement soluble en bleu dans l'alcool chaud, d'où il se dépose, par refroidissement, en petits cristaux rose violacé ; soluble en bleu dans l'acétone ; à son contact, le chloroforme se colore légèrement en bleu ; mais à l'ébullition, il en dissout de notables quantités en se colorant en bleu ; il fond à 220° en bleuissant ; sous l'action des acides même faibles, il bleuit en donnant le composé $\text{Co}(\text{CSN})_2, 2 \text{ CSNH}, 2 \text{ Pym}$ dont il va être question.

En opérant dans les mêmes conditions que pour la préparation du complexe $\text{Co}(\text{CSN})_2, 2 \text{ Pym}$, mais en acidulant par l'acide acétique et ajoutant un excès de thiocyanate alcalin suffisant pour avoir une solution bleue à chaud, on obtient, par refroidissement, de fines aiguilles bleu vert de composition : $\text{Co}(\text{CSN})_2, 2 \text{ CSNH}, 2 \text{ Pym}$.

Trouvé	Co 7,84	CSN 30,74	Pym 61,38	Calculé	Co 7,80	CSN 30,72	Pym 61,48
--------	---------	-----------	-----------	---------	---------	-----------	-----------

Par analogie avec les complexes analogues obtenus avec le chlorure de cobalt, l'acide chlorhydrique et le pyramidon ou l'antipyrine, nous le formulerons $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$, ce qui en fait un cobaltotétrathiocyanate de pyramidon : notons qu'ici le pyramidon se comporte comme une monobase, tandis que dans le cobaltotétrachlorure $(\text{CoCl}_4)(\text{PymH}_2)$ il se comporte comme une dibase ; ceci n'a rien d'étonnant, car le pyramidon ayant 2 fonctions basiques, mais dont l'une est beaucoup plus forte que l'autre, il peut se faire que la plus forte seulement de ces fonctions contribue à la formation de sels, alors que dans le cas d'acides forts, les 2 fonctions entreraient en jeu.

Notons que la formation de ce composé était déjà appliquée à la détection de faibles quantités de cobalt (39) ; dans le même but, Martini a utilisé la formation d'un complexe avec l'acridine (40) $\text{Co}(\text{CSN})_2, 2 \text{ CSNH}, 2 \text{ C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$, d'aspect (et probablement de constitution) absolument identiques.

Aiguilles bleu vert, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'acétone, un peu solubles dans le chloroforme contenant du pyramidon, fondant à 200° .

Revenons maintenant à l'étude du composé obtenu par Martini, dont il a été question au début de ce chapitre : nous avons dit qu'il était très instable, un faible excès de pyramidon le transformant aisément en composé rose ; il n'est pas possible de l'essorer ; je l'ai cependant isolé de la façon suivante : lorsque le précipité

s'est produit, je l'agite avec un peu d'éther ; ce dernier, en se rassemblant, entraîne le précipité qui se trouve ainsi isolé de l'excès de pyramidon n'ayant pas réagi ; la masse molle obtenue est lavée à l'éther, comprimée entre des feuilles de papier filtre et séchée à l'étuve, le tout très rapidement. On obtient ainsi une poudre légère, bleue, de composition $4 \text{ Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{ Pym}$.

Les coefficients de cette formule sont assez bizarres ; les analyses, effectuées soigneusement, concordent cependant. D'ailleurs, une autre série d'expériences est venue confirmer cette formule : le complexe $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$ bleuissant par chauffage, il était intéressant de chercher s'il ne donnait pas naissance à un 2^e complexe moins riche en pyramidon : effectivement, en épuisant $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$ par le toluène bouillant, il y a eu perte de pyramidon, et j'ai obtenu un 2^e complexe qui est précisément $4 \text{ Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{ Pym}$.

Trouvé (1 ^{re} méthode)	Co 10,12	10,10	CSN 20,18	20,00	Pym 71,00
— (2 ^e méthode)	Co 10,11		CSN 20,00		Pym 70,82
Calculé	Co 10,15		CSN 19,96		Pym 68,89

Le complexe $4 \text{ Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{ Pym}$ est une poudre bleue légère, très soluble dans l'acétone et le chloroforme. Si à la solution chloroformique bleue nous ajoutons du pyramidon, il se précipite le complexe $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$.

Si, à de l'acétone, nous ajoutons une grande quantité de $4 \text{ Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{ Pym}$, il ne se dissout pas entièrement et le résidu est rose, donc constitué par le complexe $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$, c'est dire qu'aux concentrations en $\text{Co}(\text{CSN})_2$ et Pym contenus dans cette solution, la seule phase solide en équilibre (*) est $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$.

$\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$ se dissout également dans l'acétone, mais moins facilement, ce qui est aisé à comprendre, car dans le cas du premier complexe, le rapport Co/Pym est plus grand que dans le second, ce qui se traduit par une concentration plus forte en cobalt dans la solution en équilibre avec la phase solide, car, l'adjonction de pyramidon à la solution provoque une diminution de concentration du cobalt, par précipitation de $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$ ainsi qu'on peut facilement s'en rendre compte.

Le comportement semblable de ces 2 complexes, qui se poursuit jusqu'à l'identité des points de fusion (preuve que le complexe rose se décompose bien en complexe bleu avant de fondre) nous pénètre du fait que, dans les 2 cas, leurs solutions contiennent les mêmes ions.

Nous allons donc effectuer des mesures de transport en solutions acétoniques bleues ; nous prendrons pour cela le complexe bleu qui, ainsi qu'il a été dit, est plus soluble que l'autre.

Mode opératoire. — Intensité : voisine 4 milliamp. Temps : 5 h. Poids Cu déposé : 18,2 mg. Opéré sans excès de Pym.

Analyse du compartiment cathodique. — Recueilli 10.337 mg. de liq. auxquels correspondent 812 mg. CSNAg. Primitivement, une prise de liq. a donné un poids de CSNAg, qui rapporté à 10.337 mg. se chiffre à 915,5 mg.

(*) Le système $\text{Co}(\text{CSN})_2$ -Pym-acétone forme un système trivariant lorsqu'il y a une phase solide.

La perte, en atomes de Co pour 1 faraday est donc :

$$\frac{(915,5 - 812) \times 31.800}{332 \times 1.000 \times 18,2} = 0,544.$$

En appliquant la formule (I), on trouve $a = 1,05 + 0,08 c = 1$ quel que soit c . Les résultats sont donc analogues à ceux obtenus précédemment pour les autres halogénures de cobalt et antipyrine (ou pyramidon). Le complexe existant en solution a donc la constitution $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{CoPym}_2)$, ce qui en fait un cobaltotétrathiocyanate de cobalt-dipyramidon.

En remplaçant dans la formule (I) a par sa valeur exacte, on obtient $n = 0,544$.

En conclusion, le complexe rose s'écrit $[\text{CoPym}_2](\text{CSN})_2$; les solutions acétoniques du complexe rose et du complexe bleu renferment le complexe $[\text{CoPym}_2][\text{Co}(\text{CSN})_4]$. Quant au complexe bleu, $4 \text{ Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{ Pym}$, on peut le considérer comme une combinaison moléculaire $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{CoPym}_2)$, $6 (\text{CoPym}_2)(\text{CSN})_2$.

Chlorure de cobalt et aminoantipyrine : CoCl_2Am , ou mieux : $(\text{CoCl}_4)(\text{CoAm}_2)$.

La préparation est identique à celle du chlorure de cobalt et pyramidon.

Poudre cristalline bleu gris, peu soluble dans l'alcool et l'acétone.

Trouvé	Co 17,65	Am 61,30	Calculé	Co 17,71	Am 60,97
--------	----------	----------	---------	----------	----------

Chauffée, elle charbonne au-dessus de 190° ; le point de fusion instantanée se situe vers 216° .

Bromure de cobalt et amino antipyrine.

J'ai préparé la série $(\text{CoAm}_4)\text{Br}_2$; $\left[\text{Co}^{\text{Am}_2}_{(\text{H}_2\text{O})_4}\right]\text{Br}_2$; $\left[\text{Co}^{\text{Am}}_{(\text{H}_2\text{O})_6}\right]\text{Br}_2$.

1° Dissoudre 5 g. de bromure de cobalt cristallisé dans un peu d'acétone, puis délayer dans la solution bleu foncé obtenue, 20 g. d'aminopyrine; il apparaît presque immédiatement, au début, un précipité bleu qui se redissout vite et est remplacé par un précipité saumon, que l'on essore et lave à l'acétone; le corps obtenu se formule : $\text{CoBr}_2 \cdot 4 \text{ Am}$, ou $(\text{CoAm}_4)\text{Br}_2$.

Trouvé	Co 5,70	5,75	Am 78,60	78,58	Calculé	Co 5,72	Am 78,67
--------	---------	------	----------	-------	---------	---------	----------

Poudre cristalline légère, saumon, insoluble dans l'acétone froide, soluble dans l'alcool froid en rose orange (couleur des complexes de cobalt et aminoantipyrine); la solution alcoolique paraît presque incolore à l'ébullition: il se forme sans doute partiellement un complexe vert bleu et la superposition des 2 couleurs donne une résultante peu colorée; elle fond à 189° en un liquide bleu.

On notera la forte coordinence du cobalt (chaque molécule d'aminophtyrine étant bicoordinée) ; j'ai recherché si toutes les molécules de base étaient fixées aussi solidement les unes que les autres au cobalt : pour cela, j'ai traité le complexe à plusieurs reprises par le toluène bouillant, selon un mode déjà indiqué ; après un traitement prolongé, le produit est devenu très légèrement verdâtre, mais n'a cédé au toluène que des quantités insignifiantes de base ; de même, les indices recueillis au cours du chauffage du complexe jusqu'à son point de fusion, permettent de rejeter l'hypothèse d'une décomposition par la chaleur ; il semble donc bien établi que les 4 molécules d'aminophtyrine jouent le même rôle.

2° La formation transitoire d'un précipité bleu lors de la préparation du complexe précédent, faisait pressentir l'existence d'autres composés intermédiaires.

En versant une solution saturée, dans l'acétone anhydre, de 10 g. d'aminophtyrine, dans une solution saturée, dans l'acétone anhydre, de 22 g. de bromure de cobalt anhydre, on obtient un précipité bleu gris qui, essoré avec rentrée d'air sec, et lavé avec quelques gouttes d'acétone, répond à la formule CoBr_2Am .

Trouvé Co 13,98 13,99 Am 47,95 47,93 Calculé Co 13,97 Am 47,98

Poudre bleu terne, peu soluble dans l'acétone en vert clair, peu soluble dans l'alcool froid en rose, bleuissant à l'ébullition.

Ce produit est avide d'eau : il absorbe l'eau atmosphérique en donnant une poudre rose, qui d'ailleurs reperd facilement son eau par chauffage au-dessus de 55°. La combinaison rose ainsi obtenue, séchée une nuit sur chlorure de calcium renferme 20,82 0/0 d'eau

(calculé : 20,41) et répond donc à la constitution $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_6 \\ \text{Am} \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$; quant au complexe bleu anhydre CoBr_2Am , on doit le formuler, par analogie avec le complexe de pyramidon $(\text{CoBr}_4)(\text{CoAm}_2)$.

3° L'existence de CoBr_2Am et $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{Am}$ incitait à rechercher s'il n'existe pas de composé intermédiaire entre ces 2 complexes.

En opérant comme précédemment, mais en employant 5 g. de bromure de cobalt pour 10 g. d'aminophtyrine, j'ai obtenu le composé $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Am}$.

Trouvé Co 9,47 9,49 Am 64,83 64,76 Calculé Co 9,44 Am 64,85

Poudre gris bleu ; ses caractères de solubilité sont assez identiques à ceux de la substance précédente ; elle fond à 166° en donnant un liquide bleu foncé, puis un solide gris verdâtre.

Ce produit, comme le précédent, absorbe la vapeur d'eau en donnant une poudre saumon clair, qui, d'ailleurs, reperd facilement son eau par chauffage au-dessus de 65°.

La combinaison ainsi obtenue, séchée une nuit sur chlorure de calcium, renferme 10,46 0/0 d'eau (calculé : 10,35) et répond donc à la constitution $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Am}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$.

Iodures de cobalt et aminoantipyrine.

En traitant une solution acétonique d'iodure de cobalt (préparée comme il a déjà été dit), par un excès d'aminantipyrine, il y a formation d'un précipité rose saumon et prise en masse : j'avais cru dans ces conditions obtenir un complexe analogue à $\text{CoBr}_2 \cdot 4 \text{Am}$. En réalité, le produit obtenu répond à la formule $\text{CoI}_2 \cdot 2 \text{AmH}_2\text{O}$.

Trouvé	Co 7,89	7,91	Am 54,49	59,60	H_2O 2,46	2,78
Calculé	Co 8,02		Am 54,98		H_2O 2,44	

Les analyses montrent que le produit est difficile à obtenir à un état de pureté convenable : il est nécessaire d'employer un excès de base sans quoi on obtient une certaine proportion de corps moins riche en aminoantipyrine ; on s'aperçoit de la présence d'une telle impureté à ce que le produit devient gris verdâtre ou gris bleu par chauffage.

Poudre rose saumon, perdant sa molécule d'eau par chauffage vers 120° , sans changer sensiblement d'aspect ; elle fond en se décomposant à 236° .

Soluble en rose orangé dans l'alcool à chaud, peu soluble à froid.

J'ai essayé de préparer un iodure moins riche en aminoantipyrine en traitant cette base par un excès de solution concentrée d'iodure de cobalt : j'ai obtenu des précipités bleu gris devenant roses au contact de traces d'eau ; les analyses de tels composés ne se sont pas montrées satisfaisantes, aussi n'en sera-t-il pas davantage question ; cependant, il ne fait pas de doute qu'ils soient de même nature que les bromures précédemment étudiés.

Retenons de tout cela que le bromure de cobalt fixe au plus 4 molécules de base, tandis que l'iodure fixe au plus 2 molécules de base et une molécule d'eau : c'est là un fait assez curieux dont il a été donné une explication dans la première partie de ce mémoire.

Thiocyanates de cobalt et aminoantipyrine.

Les faits observés en ce qui concerne le thiocyanate de cobalt et le pyramidon, se reproduisent avec l'aminantipyrine ; à cause de cette identité, l'étude n'en a pas été poussée plus avant. La combinaison qui est stable en milieu neutre se formule $(\text{CoAm}_2)(\text{CSN})_2$.

Trouvé	Co 10,10	Am 70,03	Calculé	Co 10,15	Am 69,89
--------	----------	----------	---------	----------	----------

Poudre rose violacé, ayant les mêmes propriétés que la combinaison correspondante du pyramidon, mais moins soluble dans les divers solvants. Elle fond à 247° .

III. Complexes de nickel.

Les complexes de cobalt dans lesquels le cobalt entre en partie ou en totalité dans un anion complexe (autrement dit les sels bleus) n'ont pu être reproduits dans le cas du nickel. Je ne prétend pas

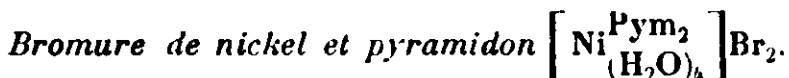
qu'il soit impossible de les obtenir, mais il nous faut constater qu'ils sont beaucoup moins stables, puisque je n'ai pu les obtenir, malgré la diversité des moyens employés.

Les halogénures de nickel et antipyrine n'ont pu être obtenus : l'évaporation des solutions d'halogénures de nickel auxquelles j'avais ajouté de l'antipyrine, donne des masses vertes déliquescentes desquelles je n'ai rien isolé de défini.

J'ai essayé de préparer un complexe de nickel analogue au cobalt-chlorure de pyramidon en faisant barboter du gaz chlorhydrique anhydre dans une solution de pyramidon et de chlorure de nickel : j'ai obtenu un précipité jaunâtre peu abondant, s'essorant mal, très déliquescent, virant au vert, au bout de peu de temps, et dont la composition ne correspond à rien de défini.

Chlorure de nickel et pyramidon.

En dissolvant du pyramidon dans une solution concentrée de chlorure de nickel, puis abandonnant à l'évaporation, on voit apparaître des filaments blanchâtres, qui se développent ; finalement, la liqueur se prend en masse blanche, légèrement verdâtre, gélatineuse, qui s'essore difficilement et se dissout aisément dans l'eau. Séchée sur chlorure de calcium, elle donne une masse amorphe vert clair qui, chauffée à l'étuve vers 120°, perd 12 à 16 0/0, d'eau en produisant une poudre gris verdâtre qui, soumise à l'analyse, présente une composition variant entre NiCl_2Pym et $\text{NiCl}_2 \cdot 1,5\text{Pym}$.

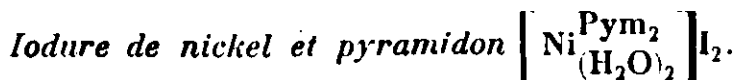


Le mélange des solutions acétoniques des 2 constituants donne un composé analogue à celui obtenu à partir du cobalt.

Trouvé Ni 7,77 Pym 61,40 H₂O 9,53 Calculé Ni 7,81 Pym 61,45 H₂O 9,53

Poudre cristalline vert clair, très peu soluble dans l'alcool, pratiquement insoluble dans l'acétone ; elle perd son eau à 119°, en donnant le sel anhydre $(\text{NiPym}_2)\text{Br}_2$ jaune vif, qui fond, en charbonnant à 248°.

Les extractions au toluène bouillant n'enlèvent pas de pyramidon, contrairement à ce qui se produit pour le sel correspondant de cobalt.



J'ai indiqué, à propos de l'iodure de cobalt et antipyrine, les difficultés qu'il y avait à se procurer rapidement une solution d'iodure de cobalt : il en est de même en ce qui concerne l'iodure de nickel. Voici à cet effet un procédé rapide dont je me suis servi on pulvérise finement et mélange intimement 12 g. de nitrate de

nickel cristallisé et 20 g. d'iodure de potassium, on humecte le tout avec un peu d'acétone de façon à obtenir une bouillie que l'on agite énergiquement. Au bout de 20 minutes, la masse rougeâtre obtenue est épuisée par le moins d'alcool possible; la solution filtrée est traitée par 10 g. de pyramidon en poudre que l'on y dissout rapidement; bientôt, dans la liqueur jaune vert, apparaît un précipité vert clair qu'on essore et sèche; il a la composition : $\text{Ni}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Trouvé Ni 7,24 Pym 57,16 H_2O 4,39 Calculé Ni 7,25 Pym 57,08 H_2O 4,42

Poudre cristalline vert clair, très peu soluble dans l'alcool et l'acétone, soluble dans l'alcool chaud en vert jaune: à 110° , elle perd son eau et devient anhydre et rouge brique; le produit devient rouge très foncé et visqueux au-dessus de 157° . Le sel anhydre se réhydrate très facilement.

Thiocyanate de nickel et pyramidon (NiPym_2)(CSN_2).

En opérant comme pour les thiocyanate de cobalt et pyramidon, on obtient, quelles que soient les conditions (*), un précipité vert clair soluble à chaud et cristallisant par refroidissement en fines aiguilles.

Trouvé Ni 9,27 CSN 17,95 Pym 72,75 Calculé Ni 9,29 CSN 18,15 Pym 72,55

Petites aiguilles vert clair très peu solubles dans l'alcool froid ou chaud, l'acétone et le chloroforme, fondant à 273° en noircissant.

Bromure de nickel et aminoantipyrine (NiAm_4) Br_2 .

Ce complexe s'obtient facilement par mélange des solutions acétoniques des 2 constituants.

Trouvé Ni 5,69 Am 78,65 Calculé Ni 5,72 Am 78,67

Cette combinaison est donc analogue à celle de cobalt. Poudre cristalline vert très clair, jaunissant après une longue exposition à l'air, peu soluble dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme; elle fond en charbonnant à 251° .

IV. Complexes de manganèse.

L'ion manganèse a un rayon plus gros que les ions cobalt ou nickel (0,85 contre 0,76), en conséquence l'énergie F de fixation des dipôles décroîtra, de même que le terme U_E , mais F décroîtra plus vite que U_E ainsi que nous l'avons montré au début de ce mémoire. En conséquence, il faudra s'attendre pour les chlorures et bromures

(*) En particulier, et conformément à ce qui a été dit au début de ce chapitre, je n'ai pu obtenir de composé analogue à $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})$.

à une coordinence inférieure, ou au plus égale à celle des mêmes halogénures de cobalt; il n'en est pas de même en ce qui concerne les iodures et thiocyanates : pour ces séries, le terme U_P , très important en ce qui concerne le cobalt, est presque négligeable en ce qui concerne le manganèse, car ce terme décroît très vite lorsque croît le rayon ionique : il se peut donc que la quantité Q ne soit pas inférieure pour le Mn à la valeur qu'elle atteint pour Co et Ni : il ne faudra donc pas s'étonner si les iodures de Mn adoptent une coordinence égale ou supérieure à celle des composés correspondants de Co et Ni.

Effectivement, si aux complexes $\left[\text{Ni} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Pym}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$, $(\text{Ni Am}_4) \text{Br}_2$, correspondent les complexes de coordinence inférieure : $(\text{Mn Pym}_2) \text{Br}_2$, $\left[\text{Mn} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Am}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$, j'ai préparé les iodures de coordinence élevée : $(\text{Mn Ant}_6) \text{I}_2$ et $\left[\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{Pym}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{smallmatrix} \right] \text{I}_2$. Le lecteur se rapportera aux considérations théoriques du 1^{er} paragraphe pour plus de détails.

Chlorure de manganèse et antipyrine $(\text{Mn Ant}_2) \text{Cl}_2$.

Dans 60 cm³ d'alcool amylique, dissoudre 25 g. d'antipyrine, puis dissoudre à l'ébullition 15 g. de chlorure de manganèse préalablement déshydraté à l'étuve. Séparer, s'il y a lieu, le chlorure de manganèse non dissous. Laisser refroidir. Au bout de 1 jour, apparaissent, au milieu d'un dépôt blanc rosé plastique, des plaques blanc jaunâtre de la combinaison cherchée, formée de fines aiguilles groupées en rosaces, que l'on peut séparer du dépôt moû environnant en les triant avec une pince. Le dépôt accessoire, qui est très abondant, peut être soumis à de nouvelles cristallisations. La combinaison est pressée sur des feuilles de papier filtre.

Trouvé Mn 10,99 11,02 Ant 74,71 74,84 Calculé Mn 10,95 Ant 74,9

Plaques blanc jaunâtre formées d'aiguilles groupées en rosaces, peu solubles dans l'alcool et l'acétone, fondant à 133°.

Bromure de manganèse et antipyrine $(\text{Mn Ant}_2) \text{Br}_2$.

Dans 60 cm³ d'alcool absolu, dissoudre 35 g. d'antipyrine et 25 g. de bromure de manganèse préalablement déshydraté à l'étuve et chauffer. Généralement la cristallisation se produit par refroidissement, en l'amorçant au besoin. Dans le cas contraire, il faut évaporer partiellement l'alcool, et rapidement, car le liquide ne tarde pas à brunir par exposition à l'air. J'ai fait plusieurs essais, et dans tous les cas la poudre cristalline obtenue renfermant un léger excès d'antipyrine, 2 recristallisations sont nécessaires pour l'en débarrasser, et comme la solubilité du complexe dans l'alcool est notable, le rendement est mauvais.

Trouvé Mn 9,25 9,20 Ant 63,70 63,42 Calculé Mn 9,32 Ant 63,72

Poudre blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool et l'acétone, se décomposant à partir de 110° en brunissant, et fondant à 140°.

Iodures de manganèse et antipyrine.

1. A une solution concentrée de nitrate de manganèse, ajouter de l'iodure d'ammonium cristallisé, puis un excès d'antipyrine, en chauffant pour activer la dissolution, et ajoutant 2 ou 3 cristaux d'hyposulfite de sodium (jusqu'à décoloration de la liqueur) pour éliminer l'iode qui pourrait se produire et dont de petites quantités favoriseraient la décomposition du complexe.

Abandonner le tout une nuit : le lendemain, les cristaux qui tapissent les parois du vase, et qui renferment la combinaison cherchée avec un petit excès d'antipyrine, sont recristallisés dans une très petite quantité d'eau chaude à laquelle on a ajouté un cristal d'hyposulfite de sodium. On obtient ainsi le sel $(\text{Mn Ant}_6)\text{I}_2$.

Trouvé	Mn 3,85	3,83	Ant 78,30	78,31	Calculé	Mn 3,82	Ant 78,50
--------	---------	------	-----------	-------	---------	---------	-----------

Cristaux bien formés, assez gros, ce qui est rare dans ce genre de complexe, peu solubles dans l'alcool et l'acétone, solubles dans le chloroforme, fondant à 171°, et jaunissant légèrement au bout d'un certain temps.

Remarquons que dans ce iodure, le métal atteint une coordination de 6, chose qui n'a été constatée jusqu'ici que dans certains iodures de terres rares.

2. En opérant dans des conditions semblables, mais sans excès d'antipyrine, j'ai obtenu une poudre d'un blanc pur lorsqu'elle vient d'être essorée, mais jaunissant très rapidement, surtout au contact de l'air. Elle est très altérable également à l'humidité, et répond à la composition MnI_2Ant .

Trouvé	Mn 8,22	Ant 52,00	Calculé	Mn 8,03	Ant 54,80
--------	---------	-----------	---------	---------	-----------

Les analyses ne sont guère satisfaisantes : la combinaison est difficile à reproduire et à analyser à cause de sa grande altérabilité.

Thiocyanate de manganèse et antipyrine $(\text{Mn Ant}_2)(\text{CSN})_2$.

Dans une solution concentrée de nitrate de manganèse, je dissous de l'antipyrine, puis ajoute une solution de thiocyanate d'ammonium ; les premières gouttes produisent un précipité se redissolvant par agitation, mais si l'on continue l'addition, un précipité abondant se forme : il est mou, mais durcit au bout de quelques heures et devient cristallin ; dans ce cas, comme dans celui du bromure, il renferme un léger excès d'antipyrine dont on le débarrasse par recristallisation dans l'eau à l'abri de l'air.

Trouvé	Mn 9,98	9,96	Ant 68,79	68,72	Calculé	Mn 10,05	Ant 68,73
--------	---------	------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Masses rosacées jaunâtres, blanc pur lorsqu'il est en poudre.

Soluble dans l'alcool et l'acétone : ces solutions brunissent à l'air. Il devient mou et commence à se décomposer au-dessus de 115°.

Chlorure de manganèse et pyramidon (MnPym₂)Cl₂.

Le mode opératoire est le même qu'avec l'antipyrine, mais ici la cristallisation est plus facile, et le rendement meilleur. Par refroidissement, on obtient un dépôt cristallin blanc que l'on essore et lave à l'alcool amylique.

Trouvé Mn 9,34 Pym 78,62 Calculé Mn 9,32 Pym 78,65

Poudre cristalline blanche, un peu soluble dans l'acétone, soluble dans l'alcool et le chloroforme, fondant à 166°.

J'ai voulu vérifier sa constitution de sel normal par des mesures de transport.

Mode opératoire. — Intensité : voisine de 2,5 mill./amp. Temps : 4 heures. Poids Cu déposé, 9,8 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — Recueilli 10.044 mg. de liq. renferment une quantité de manganèse correspondant à 307,5 mg. de sulfate de manganèse.

Primitivement, à 10.044 mg. de liq. correspondaient 319 mg. de SO₄Mn.

La perte, en atomes de Mn pour un faraday, sera donc :

$$\frac{(319 - 307,5) \times 31.800}{151 \times 1.000 \times 9,7} = 0,348,$$

La formule (I) dans laquelle on fait $n = 0,53$ donne alors : $a = 0,475$ $c = 0,06$.

Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 10.036 mg. de liquide renfermant 978,7 mg. de pyramidon ; primitivement, la même quantité de liquide contenait 1.015 mg. de pyramidon.

La perte, en molécule de pyramidon, pour 1 faraday, se chiffre à :

$$\frac{(1.015 - 978,7) \times 0,8}{232 \times 1.000 \times 31.800} = 0,507.$$

L'application de la formule (II) donne, en faisant $u = 0,507$ et $n = 0,53$.

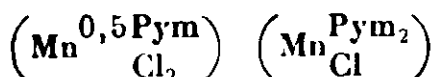
$$y = 2(a + 1) \times 0,47 - 0,507(2 - c).$$

$$\text{Si } c = 0, \quad a = 0 \quad y = -0,07 = 0.$$

$$\text{Si } c = 1, \quad a = 0,41 = 0,5 \quad y = 0,90 = 1.$$

Dans le 1^{er} cas, le complexe s'écrit (MnPym₂)Cl₂.

Dans le même cas, le complexe s'écrit :



Nous voyons que la 2^e formule, et toutes les formules obtenus en prenant des valeurs de c différentes de 0 conduisent à des absurdités.

Le complexe a donc bien la structure d'un sel normal, soit : $(\text{MnPym}_2)\text{Cl}_2$.

En faisant alors, dans la formule (1) $a = c = 0$ $\varphi = 0,248$, on obtient : $n = 0,496$.

La mobilité du cation $(\text{MnPym}_2)^{++}$ étant supposée égale à 21,4, on en déduit la mobilité de l'anion Cl^- , soit : 21,1, alors que Walden indique 21,2. La concordance est parfaite, si l'on considère le degré de précision des mesures.

Bromure de manganèse et pyramidon $(\text{MnPym}_2)\text{Br}_2$.

Cette combinaison précipite très facilement par mélange des solutions acétoniques concentrées des constituants.

Trouvé	Mn 8,06	Pym 68,41	Calculé	Mn 8,10	Pym 68,34
--------	---------	-----------	---------	---------	-----------

Poudre blanc rosé, beaucoup plus stable que la combinaison analogue d'antipyrine, peu soluble dans l'alcool et l'acétone, fondant à 192° ; brunit à 187°.

Iodure de manganèse et pyramidon $\left[\text{Mn}^{(\text{H}_2\text{O})_2}_{\text{Pym}_2} \right] \text{I}_2$.

S'obtient de la même façon que l'iodure de manganèse et antipyrine.

Trouvé	Mn 6,94	7,00	Pym 57,37	56,00	I 31,11	31,00
Calculé	Mn 6,80		Pym 57,28		I 31,35	

Combinaison peu stable, jaunissant facilement par action de l'air et de la lumière ; fond et devient brunâtre au-dessus de 115°.

Thiocyanate de manganèse et pyramidon () $(\text{MnPym}_2)(\text{CSN})_2$.*

A une solution concentrée de nitrate de manganèse, ajouter du pyramidon, dont on facilitera la dissolution par addition de quelques gouttes d'acide acétique ; ajouter une solution concentrée de thiocyanate d'ammonium ; s'il se produit un précipité, l'essorer en le lavant avec très peu d'eau ; s'il ne se forme pas de précipité, abandonner une nuit : le lendemain, le fond du vase est tapissé de fines aiguilles que l'on essore et sèche à l'étuve.

Trouvé	Mn 8,65	Pym 73,00	Calculé	Mn 8,66	Pym 73,07
--------	---------	-----------	---------	---------	-----------

Fines aiguilles d'un blanc pur, peu solubles dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme, fondant à 199°.

(*) En ce qui concerne les complexes du manganèse, je répète ici la remarque faite à propos du nickel : à savoir qu'il n'a pas été possible d'obtenir de complexe renfermant le manganèse dans l'anion, totalement ou partiellement.

Bromure de manganèse et aminoantipyrine $\left[\text{Mn}^{\text{Am}_2}_{(\text{H}_2\text{O})_4} \right] \text{Br}_2$.

Dans une solution acétonique de bromure de manganèse, délayer un excès d'aminopantipyrine en poudre : la base se dissout, puis il précipite peu après une poudre blanche qu'on essore et lave à l'acétone.

Trouvé	Mn	7,97	Am	58,40	H ₂ O	10,30
Calculé	Mn	7,93	Am	58,58	H ₂ O	10,38

Poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool et le chloroforme. Elle perd son eau vers 105°, en se colorant en jaune brun, à cause d'une destruction partielle de l'aminopantipyrine entrant dans sa constitution.

Notons que sa formule diffère profondément de celles des combinaisons de cobalt et nickel; nous avons donné une explication de ce fait.

V. Complexes de cadmium.

Les considérations du début de ce mémoire nous font prévoir que, dans le cas du cadmium, la coordinence des complexes tend à diminuer : c'est ainsi que, si j'ai préparé des complexes à 2 molécules de pyramidon, tel $(\text{CdPym}_2)\text{Cl}_2$, il en existe également 1 molécule : tel $(\text{CdPym})\text{Cl}_2$.

Contrairement à ce qui a lieu pour le manganèse et le nickel, le cadmium tend à former des anions complexes; j'ai obtenu des cadmibromures, des cadmiiodures de pyramidon, mais non pas de cadnichlorures ni de cadmithiocyanates.

Notons enfin que l'étude des complexes cadmiques a abouti à une application analytique intéressante, concernant le dosage de faibles quantités de cadmium, que j'ai développé dans le premier de cette série de mémoires.

Halogénures de cadmium et antipyrine.

Ils précipitent facilement par mélange des solutions concentrées de leurs constituants; ils ont été préparés par Schuyten; nous renvoyons, pour plus de détails, au mémoire de cet auteur (32).

J'ai préparé le thiocyanate de cadmium et antipyrine, que cet auteur n'a pas étudié : dans une solution chaude concentrée de chlorure de cadmium, et d'antipyrine, verser une solutions concentrée de thiocyanate d'ammonium, et laisser refroidir. Au bout de 2 jours, le fond du récipient est tapissé par une croûte cristalline légèrement jaunâtre (si le thiocyanate est employé en trop grand excès, il ne se dépose rien).

Les combinaisons d'halogénures de cadmium et d'antipyrine répondaient toutes aux formules : $\text{CdX}_2 \cdot 2\text{Ant}$. Le complexe thiocyanique répond au contraire à la formule inattendue :



Trouvé	Cd 31,71	31,75	CSN 32,90	33,02	Ant 35,40	35,32
Calculé	Cd 31,09		CSN 32,83		Ant 35,47	

Il fond à 219°.

Chlorures de cadmium et pyramidon $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Pym}$
 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Pym}$ (*).

Si l'on n'observe pas certaines précautions dans la préparation des combinaisons d'halogénures de cadmium et de pyramidon, on s'expose à obtenir des complexes de composition variable suivant le mode opératoire, et qui sont des mélanges. Quelques auteurs (18) ont mentionné la formation de tels complexes, mais ils se sont souvent bornés à constater leur existence sans déterminer leur composition, ils n'ont pas cherché si cette composition pouvait varier avec le mode opératoire. Le présent chapitre a pour but d'élucider ces divers points :

1° Si, à une solution aqueuse concentrée de chlorure de cadmium, on ajoute du pyramidon, dissous dans l'acide acétique à 40 0/0 en quantité juste suffisante pour dissoudre ce pyramidon, dont la quantité employée doit être à peu près le 1/3 de celle qui serait nécessaire pour réagir complètement sur le sel de cadmium, la solution, claire d'abord, donne bientôt naissance à un précipité blanc, cristallin et granulé, sépondant à la formule $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Pym}$.

Trouvé	Cd 26,89	26,87	Cl 17,05	17,02	Pym 56,00	56,27
Calculé	Cd 26,93		Cl 17,10		Pym 55,97	

Poudre cristalline blanche, fondant à 274°, en charbonnant ensuite, soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool et l'acétone chauds.

2° Dans une solution aqueuse concentrée de chlorure de cadmium, ajouter du pyramidon en poudre en excès (environ 4 fois la quantité qui serait nécessaire pour réagir entièrement sur le sel de cadmium), puis verser de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la dissolution du pyramidon soit totale. Abandonné à lui-même, le liquide ne dépose rien, mais si l'on y dissout des cristaux d'acétate d'ammonium, il ne tarde pas à se former un précipité cristallin, d'aspect analogue au précédent, mais de composition :

$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Pym}$.

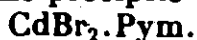
Trouvé	Cd 17,31	17,37	Cl 10,95	10,93	Pym 71,94	71,77
Calculé	Cd 17,31		Cl 10,97		Pym 71,70	

Poudre cristalline légère, fond à 171° en donnant la combinaison précédente, un peu soluble dans l'acétone, assez soluble dans l'alcool chaud.

(*) Quelque temps après l'achèvement de ce travail, j'ai trouvé tout à fait par hasard, en lisant les Comptes-rendus du 10^e Congrès International de Chimie, que M. Fusaroli avait préparé (par une méthode un peu différente de la mienne) et analysé, les composés $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Pym}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Pym}$, ainsi que les combinaisons analogues bromées et iodées (41). Nous reconnaissons à cet auteur la priorité de leur découverte.

Bromures de cadmium et pyramidon $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Pym}$
 $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$

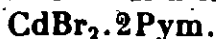
1° Dans une solution aqueuse concentrée de sulfate de cadmium et bromure de potassium, verser, en agitant, une solution aqueuse concentrée et froide de pyramidon. On arrêtera l'addition de pyramidon lorsqu'on aura obtenu environ 2 g. de précipité, qu'on essorera et lavera à l'eau. Le précipité a la composition :



Trouvé	Cd 22,16	22,18	Pym 47,52	47,64	Calculé	Cd 22,22	Pym 46,04
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Cette combinaison est très peu soluble dans l'alcool et l'acétone; elle fond à 263°.

2° Dans une solution aqueuse froide et saturée de pyramidon, dissoudre un peu de cadmium (on emploiera par exemple 2 g. de SO_4Cd , 8/3 H_2O pour 12 g. de pyramidon), ajouter, en agitant, une solution concentrée de bromure de potassium en s'arrêtant à peu près lorsque les 2/3 du cadmium seront précipités. Le précipité obtenu est essoré et lavé à l'eau. Il a la composition :



Trouvé	Cd 15,18	15,16	Pym 63,17	63,17	Calculé	Cd 15,21	Pym 63,05
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Poudre blanche, légère, fondant à 186°, en se décomposant, assez soluble dans l'alcool et l'acétone.

3° Dans une solution aqueuse étendue de sulfate de cadmium, ajouter du pyramidon en poudre, puis verser de l'acide acétique jusqu'à dissolution du pyramidon. Verser dans la liqueur obtenue une solution de bromure de potassium : il se forme un abondant précipité blanc qu'on peut faire recristalliser dans l'eau chaude en fines aiguilles, fondant à 204°, de composition $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 2\text{Pym}$. ou mieux $(\text{CdBr}_4)(\text{PymH})_2$.

Trouvé	Cd 12,49	Br 35,68	Pym 51,82
Calculé	Cd 12,48	Br 35,67	Pym 51,84

Iodures de cadmium et pyramidon.

Une étude détaillée, en vue des applications analytiques, en a été faite dans le premier mémoire : le lecteur voudra bien s'y reporter.

Thiocyanates de cadmium et pyramidon.

Les 2 combinaisons $\text{Cd}(\text{CSN})_2\text{Pym}$ et $\text{Cd}(\text{CSN})_2 \cdot 2\text{Pym}$ se préparent comme les bromures correspondants, en remplaçant le bromure de potassium par le thiocyanate; je n'ai pu obtenir de cadmithiocyanate de pyramidon.

Ce sont des poudres blanches, peu solubles dans l'acétone et l'alcool; la 2° est peu soluble dans l'alcool chaud; elles fondent respectivement à 237° et 204°.

Trouvé	CSN 25,36	25,39	Pym 50,41	50,47	} Cd (CSN), Pym
Calculé	CSN 25,21		Pym 50,45		
Trouvé	CSN 16,80	16,92	Pym 67,00	58,90	} Cd (CSN), 2Pym
Calculé	CSN 16,76		Pym 67,06		

Constitution de ces complexes. — Elle n'a pu être établie par des mesures de transport, parce que leur faible solubilité s'y oppose. J'ai eu recours à des mesures de conductibilité dans l'alcool. On remarquera leur faible conductibilité due fort probablement à une ionisation faible ; nous reviendrons sur ce point dans le dernier mémoire, à propos des halogénures doubles de cadmium et cobalt.

Voici les résultats obtenus à 17°, température à laquelle la solubilité maxima de ces complexes se situe aux environs de 4 millimolécules par litre.

Concentration en millimolécules par litre		0,4	0,8	1,2	1,6	2,2	2,7	3,2	3,9	4,2
$10^3 \times$ conductibilité	CdCl ₂ .2Pym.....			1,13	1,42	1,84	2,11	2,42		2,88
	CdBr ₂ .2Pym.....	0,42	0,78	1,11	1,39	1,79	2,08			
	CdI ₂ .2Pym.....	0,41	0,75	1,04	1,32	1,68	1,98	2,27		2,78
	CdCl ₂ .Pym.....	0,41	0,72	1,01	1,28	1,70	2,01	2,31		2,62
	CdCl ₂ .2Ant.....	0,41	0,72	1,02	1,28	1,69	2,02	2,33		2,84
	CdBr ₂ .Pym.....		0,31	0,39	0,66	0,88	1,07	1,23	1,44	
	CdI ₂ .Pym.....		0,29	0,27	0,64	0,89	1,10	1,27	1,48	
	CdBr ₂ .2Ant.....		0,30	0,38	0,66	0,59	1,07	1,22	1,43	
	CdI ₂ .2Ant.....			0,23	0,33	0,48	0,60	0,71	0,71	

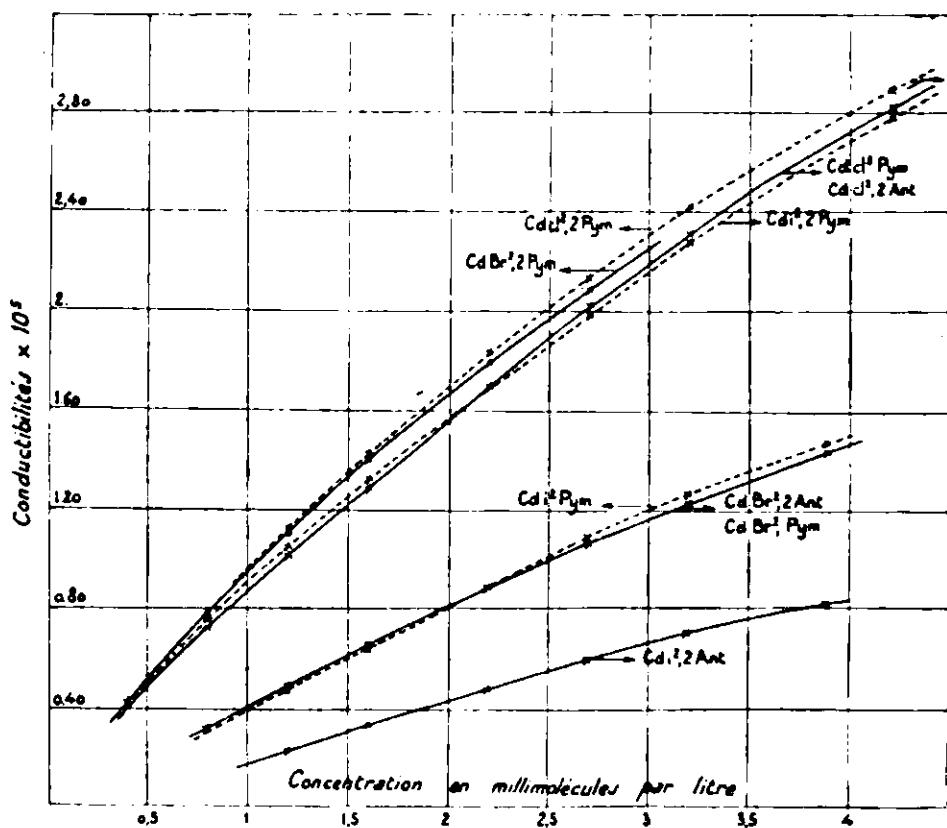


Fig 1

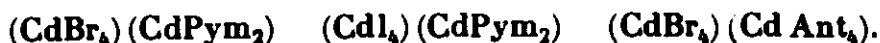
Il apparaît que tous les complexes se rangent en 5 séries nettement différentes.

1° La 1^{re} série, dont les conductibilités sont les pins élevées; renferme en particulier les sels à 2 molécules de pyramidon : dans le cours de notre étude, nous avons vu que, pour des considérations d'ordre stérique, un atome métallique ne pouvait s'entourer de plus de 2 molécules de pyramidon : ces complexes répondent donc à la formule de constitution $(\text{CdPym}_2)\text{X}_2$. Les conductibilités des autres complexes de cette série étant identiques, ils ont probablement la même constitution de sels normaux, soit :



2° Dans la 2^e série, les conductibilités sont sensiblement la moitié de ce qu'elles sont dans la première. On en conclut que l'ionisation de ces complexes, dans l'alcool, donne moitié moins d'ions, par atome de cadmium, que celle des composés de la série précédente.

Les formules suivantes rendent compte de ce fait :



Ces formules sont en accord, avec l'existence d'anions complexes $(\text{CdBr}_4)^{--}$ et $(\text{CdI}_4)^{--}$ dans les sels tels que : $(\text{CdBr}_4)(\text{PymH})_2$ et $(\text{CdI}_4)(\text{PymH})_2$.

On notera, de même, que cette série ne renferme pas de composé chloré, en accord également avec le fait que je n'ai pas pu obtenir de sel tel que $(\text{CdCl}_4)(\text{PymH})_2$.

3° Dans la 3^e série, qui ne comprend que le composé $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{Ant}$, les conductibilités sont moitié moindres que dans la série précédente : ce complexe émet donc très peu d'ions en solution alcoolique : je n'ai pu expliquer pourquoi cette conductibilité est si faible, alors que j'espérais obtenir une valeur de même ordre que pour $\text{CdI}_2 \cdot \text{Pym}$.

VI. Complexes de zinc et antipyrine.

Leur étude ne s'est pas révélée aussi intéressante que celle des complexes d'autres métaux. Les relations entre le rayon de l'ion Zn^{++} et leur coordinence n'ont pu être clairement définies : évidemment leur coordinence devra être plus faible que celle des composés analogues du cobalt et du nickel, mais on ne peut pas établir un rapport entre cette coordinence, et, par exemple, celle des complexes du manganèse, car les rayons des 2 ions Zn^{++} et Mn^{++} sont du même ordre de grandeur, et mal connus. D'ailleurs, la structure des complexes zinciniques n'a pu être élucidée par les méthodes qui m'avaient donné satisfaction en d'autres cas ; leur faible solubilité s'oppose à des mesures de transports et les mesures de conductibilité ne m'ont permis de ne tirer aucune conclusion ; de plus, il est assez difficile de les obtenir à un état de pureté satisfaisante.

Néanmoins, leur étude a fourni un certain nombre de faits nouveaux :

a) Elle a permis de montrer l'existence d'anions complexes du

zinc avec une coordinence de 3 dans les sels : $(\text{ZnCl}_2)(\text{PyH})$; $(\text{ZnBr}_2)(\text{PyH})$, chose que je n'avais pas constatée chez les autres métaux, soit que j'aie obtenu des anions tétracoordonnés (cobalt, cadmium), soit que je n'en aie obtenu aucun (manganèse, nickel).

b) Elle a abouti à une application analytique intéressante, concernant le dosage de faibles quantités de zinc, que j'ai développée dans le premier de cette série de mémoires.

Chlorure de zinc et antipyrine : $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{Ant}$.

En versant une solution concentrée de chlorure de zinc, dans une solution aqueuse concentrée d'antipyrine en excès, on obtient un précipité gluant, se transformant bientôt en une poudre blanche cristalline, fondant à 159° , un peu soluble dans l'acétone et l'alcool (0,6 0/0).

Trouvé	Zn	12,60	12,58	Ant	74,96	74,00	Calculé	Zn	12,60	Ant	73,43
--------	----	-------	-------	-----	-------	-------	---------	----	-------	-----	-------

Bromure de zinc et antipyrine $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{Ant}$.

En versant une solution de bromure alcalin dans une solution concentrée de sel de zinc et d'antipyrine, on obtient un précipité qui s'essore facilement, et qu'on lave avec un peu d'eau. Poudre blanche cristalline, fondant à 194° , peu soluble dans l'alcool froid (0,4 0/0); un peu plus soluble à chaud.

Trouvé	Zn	10,70	10,64	Ant	63,46	64,02	Calculé	Zn	10,81	Ant	62,56
--------	----	-------	-------	-----	-------	-------	---------	----	-------	-----	-------

Iodure de zinc et antipyrine : $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{Ant}$.

S'obtient par précipitation d'une solution d'antipyrine et d'iodure de potassium, par une solution de chlorure de zinc.

Trouvé	Zn	9,01	9,00	Ant	54,62	55,52	Calculé	Zn	9,35	Ant	53,81
--------	----	------	------	-----	-------	-------	---------	----	------	-----	-------

Le sel manifeste un déficit en zinc, qui est certainement dû à la présence de quantités notables d'un complexe plus riche en antipyrine, probablement $\text{ZnI}_2 \cdot 6\text{Ant}$.

Ce déficit semble moins accentué lorsqu'on emploie un gros excès de sel zinc par rapport à l'antipyrine, et lorsque ce sel de zinc est le sulfate.

Il fond à 172° ; peu soluble dans l'alcool et l'acétone. Comme tous ces complexes de zinc, il est bien plus soluble dans l'eau que le complexe de cadmium correspondant.

Thiocyanates de zinc et antipyrine.

Wilhe-Dörfurt et Müreck ont obtenu les deux composés :

$(\text{ZnAnt}_2)(\text{CSN})_2$ et $(\text{ZnAnt}_6)(\text{CSN})_2$ en précipitant une solution de sel de zinc et d'antipyrine par un thiocyanate alcalin. Dans le

premier cas, le sel de zinc employé est le sulfate ; dans le deuxième cas, c'est le chlorure.

On remarquera :

1° La coordinence élevée du zinc dans le dernier de ces complexes ;

2° Le fait que la composition du complexe varie avec la nature du sel de zinc que l'on précipite.

Bromure de zinc et pyramidon : $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{Pym}$.

Iodure de zinc et pyramidon : $\text{ZnI}_2 \cdot \text{Pym}$.

Dissoudre du pyramidon dans l'eau chaude, puis refroidir brusquement ; avant que la base ne cristallise sous l'effet du refroidissement, ajouter une solution concentrée de chlorure (*) de zinc, puis une solution de bromure ou d'iodure alcalin ; il se produit un précipité qui se redissout par agitation ; arrêter l'addition d'halogénure alcalin lorsque le précipité devient persistant, et abandonner le tout ; il se produit un dépôt cristallin de la combinaison cherchée, que l'on essore et lave à l'éther.

$\text{ZnBr}_2 \cdot \text{Pym}$	Trouvé	Zn 14,12	14,10	Pym 51,24	51,08
	Calculé	Zn 14,22		Pym 50,76	
$\text{ZnI}_2 \cdot \text{Pym}$	Trouvé	Zn 11,00	11,18	Pym 45,06	44,97
	Calculé	Zn 11,79		Pym 42,10	

Ces combinaisons accusent également un déficit en zinc, comme si elles renfermaient des quantités notables d'un complexe plus riche en pyramidon : $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$, ou $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{Pym}$.

Poudres cristallines blanches fondant respectivement à 268° et 300° en charbonnant. Légèrement solubles dans l'alcool et l'acétone.

Thiocyanates de zinc et pyramidon.

Ils ont été étudiés dans le premier mémoire de cette série : rappelons que j'ai préparé le composé $\text{Zn}(\text{CSN})\text{Pym}_2$, et que l'on a des indices de l'existence du composé $\text{Zn}(\text{CSN})_2\text{Pym}$.

Zincitrichlorure de pyramidon (ZnCl_3)(PymH).

A de l'acide chlorhydrique concentré, ajoutons du chlorure de zinc en solution concentrée, puis dissolvons du pyramidon dans la liqueur obtenue. Au bout d'un certain temps apparaissent des germes autour desquels se développe la cristallisation du composé cherché, en aiguilles finissant par tapisser le fond et les parois du récipient. Le dépôt cristallin ainsi obtenu doit être traité par l'alcool bouillant ; le résidu est constitué par la combinaison cherchée que l'on essore et sèche sur le chlorure de calcium. Quant à

(*) Si l'on ajoutait cette solution à chaud, le pyramidon provoquerait la précipitation partielle d'hydrate de zinc.

l'alcool bouillant, il laisse déposer, par refroidissement, le composé à l'état très pur, et bien cristallisé; il suffit de l'essorer avec un peu d'alcool froid anhydre.

Trouvé	Zn	16,06	Cl	26,41	Pym	37,40
Calculé	Zn	16,03	Cl	26,36	Pym	37,42

Poudre cristalline blanche se décomposant au-dessus de 250°; peu soluble dans l'acétone, un peu soluble dans l'alcool froid; notablement soluble dans l'alcool chaud.

Zincitribromure de pyramidon (ZnBr₃)(PymH).

A une solution chlorhydrique concentrée de pyramidon, ajoutons du sulfate de zinc en solution concentrée, puis un volume égal, à celui de la liqueur obtenue, de solution concentrée de bromure de sodium. Au bout de plusieurs heures, on obtient un dépôt de cristaux, parfois assez gros et bien formés, de la combinaison désirée, à laquelle on fait subir un traitement identique à celui effectué sur le complexe précédent en vue de sa purification.

Trouvé	Zn	12,04	Br	41,73	Pym	43,13
Calculé	Zn	12,08	Br	44,60	Pym	43,12

Même aspect que le zincitribromure; il se décompose au-dessus de 250°; un peu soluble dans l'alcool chaud.

Zincitétraiodure de pyramidon (ZnI₄)(PymH)₂.

A une solution de pyramidon dans l'acide acétique à 20 0/0, ajoutons une solution concentrée de sulfate de zinc, puis une solution d'iodure alcalin. Il se produit un précipité (non immédiat si la liqueur est trop diluée) dont la composition diffère de celle des sels précédents.

Trouvé	Zn	6,23	I	46,88	Pym	44,72	Calculé	Zn	6,25	I	46,91	Pym	44,61
--------	----	------	---	-------	-----	-------	---------	----	------	---	-------	-----	-------

Poudre cristalline blanche, peu stable; elle jaunit rapidement, e fond vers 197°. Elle est un peu soluble dans l'acétone et l'alcool chaud; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau que la combinaison correspondante de cadmium, d'où une application analytique qui a été développée dans le premier mémoire.

Zincitétrathiocyanate de pyramidon [Zn(CSN)₄](PymH)₂.

Ce sel a été étudié en détail, surtout au point de vue analytique, dans la 1^{re} série de mémoires.

Il a une constitution analogue à celle de l'iodure, et différant de celle des chlorure et bromure.

Conclusion.

1° Dans la première partie de ce travail, nous avons montré que les halogénures complexes de métaux divalents et de certaines bases convenablement choisies, pouvaient passer par un maximum de coordinence pour le bromure, à condition que l'ion métallique simple ait un faible rayon, et soit fortement chargé.

2° Dans la deuxième partie, nous avons illustré ce qui vient d'être dit, en particulier pour le cobalt. Ajoutons qu'il doit exister un état de choses analogue, pour des métaux : tels que lithium, glucinium, zirconium, et qu'il serait intéressant que des travaux fussent faits en ce sens.

Dans cette seconde partie, nous nous sommes également attachés, à fixer la constitution de la plupart de ces complexes.

3° Nous avons étudié l'influence de la grosseur de l'atome métallique sur la coordinence, et montré que, contrairement à une opinion parfois admise, la coordinence, pour des atomes métalliques comparables, ne croît pas avec le volume de l'ion simple correspondant, les exceptions constatées étant dues à des causes d'ordre spatial provenant de la forme particulière de la molécule dipôle intervenant dans la formation du complexe.

Je tiens ici à remercier vivement la Société Prolabo, qui a bien voulu me préparer spécialement, de l'aminopyrine pure ; cette amabilité m'a valu une économie de temps appréciable.

NOTA. — Les bibliographies relatives à ce mémoire, ainsi qu'aux mémoires précédent et suivant, se trouvent à la fin du 1^{er} mémoire.

(Laboratoire d'Analyse et Mesures Chimiques,
Faculté des Sciences de Paris.)

N° 93. — Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyrimidon. 4^e mémoire : Complexes du cuivre ; halogénures mixtes de cadmium, métaux et antipyrine ; par Pierre SOUCHAY.

(5.2.1940.)

I. — Considérations théoriques sur l'existence des complexes cuivreux et cuivriques.

Il arrive fréquemment qu'en voulant préparer un complexe cuivrique, on obtienne le complexe cuivreux correspondant ; nous allons rechercher s'il est possible d'expliquer, et peut-être même de prévoir certains résultats expérimentaux quant à la stabilité ou l'existence de l'un ou l'autre de ces types de complexes ; comme dans le précédent mémoire, ces explications se feront à la lumière de la théorie électrostatique de la valence.

Comme dans le précédent mémoire, nous désignerons par :
 r_c le rayon du cation complexe :

r_a le rayon de l'anion halogène.

Comme le rayon du cation Cu^+ ou Cu^{++} est faible vis-à-vis du rayon du cation complexe r_c , nous pouvons admettre en première approximation que r est le même, qu'il s'agisse d'un cation complexe dérivé du cuivre monovalent ou divalent.

Si Z est la formule de la molécule dipôle, la formule du complexe halogéné du cuivre bivalent peut s'écrire $(\text{Cu}Z)X^2$, celle du complexe dérivé du cuivre monovalent peut s'écrire $(\text{Cu}Z^a)X$, avec, en général $n \leq m$; nous supposons, pour que les résultats soient plus comparables, $m = n$.

Nous désignerons enfin par A_x l'affinité électronique d'un atome halogène.

E l'énergie d'ionisation relative au second électron, de l'atome de cuivre, énergie particulièrement élevée, puisqu'elle se chiffre à 20,2 électrons volts, soit 465.710 cal.

F_I sera l'énergie de fixation des n dipôles par l'ion Cu^+ , soit, avec les notations utilisés au début du précédent mémoire :

$$F_I = \frac{ne(p + p_a)}{d^2}$$

en négligeant les termes d'ordre supérieur.

F_{II} sera l'énergie de fixation de n dipôles par l'ion Cu^{++} , soit :

$$F_{II} = \frac{2ne(p + p'_a)}{d^2}$$

On suppose que, dans les 2 cas, la distance d du centre de l'ion Cu^+ ou Cu^{++} au centre du dipôle est de même ordre; on supposera de même p'_a , dipôle induit dans la molécule dipôle, par Cu^{++} , est du même ordre que p_a , dipôle induit, par Cu^+ , quoiqu'il soit en réalité supérieur; il vient donc, approximativement :

$$F_{II} - F_I = \frac{ne(p + p_a)}{d^2}$$

Nous allons calculer l'énergie dégagée dans la transformation du complexe $(\text{Cu}Z^a)X^2$ en complexe $(\text{Cu}Z^a)X$ et atome neutre X : si cette énergie est positive, le complexe cuivreux sera le plus stable; si elle est négative, le complexe cuivrique sera le plus stable; si elle est faiblement positive ou négative, l'un ou l'autre pourront exister.

Le calcul d'une telle énergie s'opérera de la manière suivante :

1° On éloigne à l'infini les 3 ions $(\text{Cu}Z^a)^{++}$ et X^- , ce qui absorbe l'énergie de formation d'une molécule $(\text{Cu}Z^a)X^2$, soit : $\frac{7}{2} \frac{e^2}{(r_a + r_c)}$;

2° On éloigne les n dipôles de l'ion (Cu^{++}) , ce qui absorbe l'énergie F_{II} :

3° L'électron d'un ion X^- se fixe sur l'ion Cu^{++} , pour donner un ion Cu^+ et un atome neutre X , ce qui dégage l'énergie d'ionisation

de l'atome Cu (relative à son 2^e électron), et absorbe l'affinité électronique A_x de l'halogène X ;

4^e L'ion Cu^+ formé s'entoure des n dipôles Z, ce qui dégage l'énergie F ;

5^e L'ion $(\text{CuZ}^*)^+$ ainsi formé, donne, avec l'ion X^- restant, une molécule $(\text{CuZ}^*)\text{X}$, ce qui dégage l'énergie moléculaire $\frac{e^2}{r_a + r_c}$ (*).

L'énergie Q a donc pour expression :

$$Q = (E - A_x) - (F_{II} - F_I) + \frac{e^2}{r_a + r_c} - \frac{7}{2} \frac{e^2}{r_a + r_c}, \text{ soit :}$$

$$Q = (E - A_x) - \frac{ne(p + p_a)}{d^2} - 2,5 \frac{e^2}{r_a + r_c}$$

1^o Examinons les variations de Q lorsque r_a croît, c'est-à-dire varie dans le sens $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$.

$$\begin{array}{lll} \text{On a : } A_{\text{Cl}} = 86.500^{\text{col}} & A_{\text{Br}} = 81.500 & A_{\text{I}} = 74.200 \\ r_{\text{Cl}} = 1,81 & r_{\text{Br}} = 1,96 & r_{\text{I}} = 2,20. \end{array}$$

Les 1^{er} et 3^e terme de Q (le 2^e reste approximativement constant) varient de manière à augmenter Q, la variation étant surtout sensible entre le bromure et l'iodure : par conséquent, pour une même molécule Z ce sera, dans la série des composés halogénés, l'iodure qui formera le plus facilement des complexes cuivreux ;

2^o Examinons les variations de Q lorsque la nature de Z varie, pour un même halogénure : dans ce cas le 2^e terme seul varie : pour les faibles valeurs de d , c'est-à-dire pour les molécules dipôles Z peu volumineuses, il sera grand, donc Q sera faible : par conséquent, il sera d'autant plus facile d'obtenir des complexes cuivriques, que le volume de la molécule Z sera plus faible.

C'est ainsi qu'on a pu préparer des complexes de l'iodure de cuivre bivalent avec l'ammoniac, la pyridine, l'éthylène diamine.

Par contre, aucun complexe de l'iodure de cuivre bivalent n'a pu être obtenu avec l'antipyrine et le pyramidon, donc Q est fortement positif.

En ce qui concerne le bromure de cuivre et l'antipyrine, Q doit être voisin de 0, mais légèrement négatif, car j'ai obtenu un complexe cuivrique, peu stable, et un complexe cuivreux-cuivrique mixte assez stable ; enfin, pour le chlorure, Q est sans doute négatif, car j'ai obtenu un complexe cuivrique, et pas de complexe cuivreux.

Cette série de complexes, qui sera étudiée ci-après, offre un bel exemple de l'influence de la nature de l'anion halogéné sur la stabilité du complexe.

Il eût été intéressant de calculer plus précisément certaines valeurs de Q : mais dans l'état actuel de nos connaissances, trop de données nous manquent sur les valeurs de d et p . Je crois

(*) Comme il a été dit, on a supposé les rayons des 2 ions $(\text{CuZ}^*)^+$ et $(\text{CuZ}^*)^{++}$ égaux entre eux, soit r_c , ce qui n'est qu'approximatif.

néanmoins avoir montré qualitativement d'une manière satisfaisante que la formation de complexes cuivreux, sera d'autant plus facile, et leur stabilité sera d'autant plus grande, que l'halogène et la molécule dipôle Z ont un volume pins grand.

II. — Etude de quelques complexes de cuivre.

Cupritétrachlorure de pyramidon : $(\text{CuCl}_4)(\text{PymH}_2), 3\text{H}_2\text{O}$.

A une solution de chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique concentré, ajouter du pyramidon en poudre ; chauffer pour activer la dissolution, puis laisser refroidir : il se forme de petits cristaux orangés, de la combinaison cherchée qu'on essore et lave à l'éther. Ces cristaux deviennent assez gros, si la cristallisation se produit lentement, après avoir ajouté de la pyridine à la liqueur (*).

Trouvé	Cu 12,80	12,82	Cl 28,99	20,16	Pym 47,10	47,12
Calculé	Cu 12,88		Cl 28,80		Pym 47,05	

Cristaux orangés, solubles en orangé dans l'acétone ; solubles dans l'alcool en vert, solubles en jaune brun dans le chloroforme. Par exposition à l'air, les parties superficielles deviennent brunes et déliquescentes. Par chauffage au-dessus de 100° , l'eau se dégage en même temps que de l'acide chlorhydrique : il y a destruction du complexe qui devient brun noir, et donne dans l'eau, une solution rougeâtre ou brune, tandis que le sel primitif se comporte, dans ce liquide, comme un mélange d'acide chlorhydrique, de chlorure de cuivre, et de pyramidon. Poids de fusion instantanée : 127° .

Cupritétrachlorure d'antipyrine : $(\text{CuCl}_4)(\text{AntH})_2, 3\text{H}_2\text{O}$.

En abandonnant à l'évaporation une solution chlorhydrique du complexe $\text{CuCl}_2, 2\text{Ant}$ (voy. plus loin), on obtient des plaques cristallines orangées. Celles-ci, imprégnées de leurs eaux-mères, sont pressées entre des feuilles de papier filtre, puis portées dans un dessiccateur ; la substance se raccornit et se présente sous forme d'une poudre orangée, un peu grisâtre, déliquescente, soluble en jaune ou jaune orangé dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme, et fondant dès 60° en un liquide brun noirâtre.

Trouvé	Cu 10,29	10,10	Cl 23,10	23,04	Ant 58,54	58,62
Calculé	Cu 9,96		Cl 22,29		Ant 59,02	

Les analyses sont peu satisfaisantes ; l'eau n'étant pas dosée directement, il n'est pas prouvé absolument que ce sel renferme 3 molécules d'eau ; cependant nous supposons qu'il en est ainsi par analogie avec le sel de pyramidon.

(*) Ici, comme dans le cas du cobalt, on n'a pas pu obtenir de cupri-chlorures renfermant de la pyridine et du pyramidon simultanément. comme cela a lieu pour le fer.

Cupritrichlorure de pyramidon : $(\text{CuCl}_3)(\text{Pym H})$.

Dans une solution saturée de pyramidon dans l'alcool, verser le $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis dissoudre jusqu'à saturation des cristaux de chlorure de cuivre, et abandonner le tout. Au bout de quelques heures s'est formé un dépôt d'aiguilles brun rougeâtre, assez longues et enchevêtrées.

Trouvé	Cu	15,83	Cl	26,40	Pym	57,69
Calculé	Cu	15,81	Cl	26,49	Pym	57,71

Aiguilles brunes décomposables par l'eau avec formation de chlorure cuivreux, un peu solubles dans le chloroforme et l'alcool en jaune brun ; solubles dans l'acétone, fondant à 147° .

Nous voyons que le pyramidon se comporte parfois comme une monobase, et parfois comme ayant 2 fonctions basiques (comparer avec ce qui a été dit pour les dérivés analogues du cobalt).

Chlorure de cuivre et antipyrine : $\text{CuCl}_2, 2\text{Ant}$.

Ce composé a été étudié par Schuyten (17), puis Pfeiffer et Witka (10).

Je le prépare d'une manière différente de ces auteurs, et très facilement, par mélange de solutions acétoniques tièdes et saturées des constituants : il y a alors formation d'un précipité cristallin orangé peu soluble dans l'acétone et l'alcool.

J'ai recherché la constitution de ces complexes : les mesures de transport sont délicates et peu précises à cause de sa faible solubilité ; comme la substance est un peu plus soluble dans l'alcool que dans l'acétone, j'ai choisi le 1^{er} solvant ; il passe, dans les solutions étudiées, des intensités de 1,5 milliamp. (*).

Tout d'abord, rappelons que la coloration de ce complexe est orangée ; comme le cation cuivre-antipyrine est vert très clair, il n'influera pas beaucoup sur la couleur du complexe ; nous pouvons donc dire que sa couleur orange est due à l'anion. Or, dans les cupritétrachlorures d'antipyrine et pyramidon, le cation est incolore, et l'anion, qui est $(\text{CuCl}_4)^{++}$ a exactement la même couleur que l'anion du complexe que nous étudions : il y a donc une assez forte probabilité pour que ce dernier anion soit également $(\text{CuCl}_4)^{--}$.

S'il en est bien ainsi, la formule (I) du début du second mémoire, où nous faisons $a = i$ $c = o$ $n = 0,53$, donne :

φ = perte en atomes Cu après passage de 1 faraday = 0,53.

Or, j'ai obtenu expérimentalement 0,47 ; la concordance est satisfaisante si l'on considère la difficulté des mesures et la constitution de cette combinaison peut bien se représenter par $(\text{CuCl}_4)(\text{CuAnt}_4)$.

(*) Il n'est pas question d'opérer à chaud, car l'action prolongée de la chaleur réduit le complexe et donne un dépôt de chlorure cuivreux. en même temps que la couleur vire au vert.

Chlorures de cuivre et pyramidon.

Il ne m'a pas été possible d'obtenir de combinaison analogue à la précédente, avec le pyramidon.

En chauffant à l'ébullition, une solution de pyramidon et de chlorure de cuivre dans l'alcool amylique, j'ai obtenu un précipité brunâtre qui, essoré fortement et lavé à l'alcool amylique, devient blanc légèrement gris brun, et a l'aspect cristallin; mais, tandis qu'il paraît stable à chaud, ce composé ne se conserve pas à froid: au bout de très peu de temps, il devient noirâtre: son analyse n'a pu être entreprise, mais son mode de formation et son aspect le rapprochent beaucoup du composé $(\text{CuBr}_2)(\text{PymH})$ qui sera étudié plus loin, ce qui en ferait un cuprodichlorure de pyramidon $(\text{Cu}^1\text{Cl}_2)(\text{PymH})$.

Bromure de cuivre et antipyrine: $\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{Ant.}$, ou mieux: $(\text{CuBr}_4)(\text{CuAzt}_4)$.

Dans un tube contenant une solution saturée d'antipyrine dans l'alcool anhydre, ajouter, par petites portions une solution alcoolique de bromure de cuivre: ne pas agiter, mais retourner le tube après chaque addition de bromure de cuivre: ce dernier semble se dissoudre en jaune rougeâtre, mais bientôt apparaît un précipité rouge brique qu'on essore et lave avec un peu d'alcool.

Trouvé	Cu	10,48	Br	26,68	Ant	63,06
Calculé	Cu	10,58	Br	26,71	Ant	62,78

Poudre cristalline rouge brique, un peu soluble dans l'alcool et l'acétone en jaune orange; la solution chloroformique, jaune d'or, ne tarde pas à se troubler en donnant un résidu gris jaunâtre. Par analogie avec le chlorure correspondant, on lui attribuera la structure d'un cuoritétrabromure de cuivre tétrantipyrine: $(\text{CuBr}_4)(\text{CuAnt}_4)$. Il fond à 130° .

Cuprobromure de cuivre penta-antipyrine:

$\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{CuBr}_5 \text{Ant} 6 \text{H}_2\text{O}$ ou mieux: $(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuAnt}_5), 6 \text{H}_2\text{O}$.

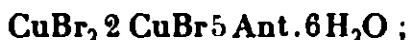
Si l'on fait bouillir une solution alcoolique de bromure de cuivre, et d'antipyrine, le liquide se colore en brun noir; en abandonnant au refroidissement, les parois du vase se tapissent, au bout de 1 à 3 jours, de cristaux vert clair qu'on recueille facilement, et qu'on essore en lavant avec un peu d'alcool anhydre froid.

Trouvé	Cu	12,27	Br	20,70	Ant	60,15	H_2O	7,02
Calculé	Cu	12,23	Br	20,55	Ant	60,36	H_2O	6,93

Lamelles jaune vert, onctueuses, peu solubles dans l'alcool froid, solubles en jaune orangé dans l'alcool chaud (la solution se décompose à la longue) solubles en jaune rougeâtre, avec décomposition,

dans le chloroforme; très solubles dans l'acétone en vert émeraude; au bout d'un temps assez long, cette solution brunit légèrement, il se forme un dépôt verdâtre et l'acétone acquiert une odeur piquante provoquant les larmes, odeur sans doute due à la formation d'un dérivé bromé de l'acétone.

Nous avons vu que ce composé a la formule brute :



il renferme du cuivre sous ses 2 valences. Il m'a paru intéressant de déterminer sa constitution par des mesures de nombres de transport, en solution acétonique, puisque c'est dans ce solvant qu'il est le plus facilement soluble sans décomposition.

Mode opératoire. — Il est absolument indispensable que la solution ne présente pas de réaction acide, sans quoi les mesures seraient faussées; il ne faut pas faire passer le courant trop longtemps.

Intensité : voisine de 25 mill./amp. Temps : 1 h. Poids Cu déposé : 28,5 mg.

Anode : fil d'argent. Cathode : petite plaque de platine.

Analyse du compartiment cathodique. — Après le passage du courant, le dépôt noirâtre formé sur la cathode (*) est dissous dans l'acide nitrique, et le cuivre mis en solution est dosé à l'état de CuCSN , CSNH , Pym de poids moléculaire 413 (voy. 1^{er} mémoire).

On trouve ainsi qu'il s'est déposé un poids de cuivre sensiblement égal à celui déposé dans le voltamètre, soit : 28,5 mg. On en conclut que le cuivre entrant dans le cation complexe γ est tout entier à l'état divalent.

Dans le compartiment cathodique, on recueille 9.897 mg. de solution acétonique auxquels correspondent 491 mg. de :



Primitivement, à 9.897 mg. de solution correspondaient 768 mg. de CuCSN , CSNH , Pym .

La perte en atome Cu pour 1 faraday s'élève donc à :

$$\frac{(768 - 491) \cdot 31,800}{1.000 \cdot 412 \cdot 28,5} = 0,75$$

Si l'on admet que le nombre de transport des ions est voisin de 0,50 (voy. mémoires précédents), la participation du cation divalent à la perte en cuivre sera : 0,25; on voit que l'anion transporte 2 fois plus de cuivre que le cation, ce qui est compatible avec la formule $(\text{CuBr}_2)_2\text{Cu}^{II}$, et permet de considérer le complexe comme le sel cuivrique de l'acide cuprobromhydrique $(\text{CuBr}_2)\text{H}$; les résultats obtenus montrent également que le nombre de transport des ions est exactement ; 0,50.

Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 10.009 mg. de liq. renfermant 593,4 mg. d'antipyrine.

(*) L'anode est recouverte d'un dépôt de bromures d'argent et cuivreux.

Primitivement, 10.009 mg. de liq. renfermaient 803,4 mg. d'antipyrine.

La perte en molécules d'antipyrine pour 1 faraday s'élève à :

$$\frac{(803,4 - 593,4) \cdot 31,800}{188 \times 1.000 \cdot 28,5} = 1,24$$

Nous allons utiliser ce résultat à la recherche de la répartition de l'antipyrine entre l'anion et le cation :

Soit : $(\text{CuBr}_2)^2 (\text{CuAnt}^x)$ la formule du complexe dans laquelle nous avons fait entrer les molécules d'antipyrine.

Puisque le nombre de transport est $1/2$, la perte en molécule d'antipyrine, par faraday, du compartiment anodique sera : $\frac{\gamma}{4} - x = 1,24$ avec la relation évidente : $\gamma + 2x = 5$.

On en tire $x = 0,006 = 0$.

La formule de constitution à admettre est donc : $(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuAnt}_5)$ aux molécules d'eau près. Ces molécules d'eau jouent certainement un rôle dans cette structure : elles se dégagent, par chauffage à 109° , et le complexe change complètement d'aspect : il devient brun foncé, et ne redonne plus le corps primitif ; il y a eu décomposition. Jusqu'ici, je n'ai pu préciser le rôle de ces molécules d'eau.

On remarquera la pentacoordination du cuivre du cation, mais il n'y a pas lieu de s'en étonner, car elle existe également dans le perchlorate.

Ajoutons que cette substance, traitée par l'eau, est immédiatement décomposée avec dépôt blanc de bromure cuivreux.

Cuprodibromure de cuivre-dipyramidon : $(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuPym}_2)$.

La préparation de ce complexe est analogue à celle du complexe $\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{Ant}$, à cela près que l'on remplace l'antipyrine par le pyramidon ; dans un cas comme dans l'autre, il faut éviter de chauffer. Au bout d'un certain temps, il se forme un précipité cristallin vert sombre, en même temps qu'un deuxième produit brun gluant s'attachant aux parois du tube, et n'apparaissant qu'en petite quantité si l'on opère avec précaution. On essore et lave avec une petite quantité d'alcool froid anhydre.

Trouvé	Cu	19,54	19,37	Br	33,01	33,03 (*)	Pym	47,78	47,90
Calculé	Cu	19,60		Br	32,95		Pym	47,63	

Poudre cristalline vert sombre, soluble dans l'acétone aisément ; l'alcool la dissout médiocrement ; la solution obtenue est rougeâtre

(*) L'analyse des complexes contenant du cuivre monovalent se fait en dissolvant le complexe dans l'ammoniaque concentrée en évitant de chauffer. Par exposition à l'air, la solution bleuit ; lorsqu'on estime que l'oxydation est complète, on neutralise par l'acide nitrique dilué, et l'on y dose les éléments par les méthodes habituelles ; ce procédé semble délicat pour le complexe dont il est ici question, et j'ai obtenu parfois des résultats aberrants en ce qui concerne le pourcentage de Br.

et acide. et ne dépose que des traces de cuivre à la cathode, par électrolyse ; le complexe est donc détruit en solution alcoolique ; il donne entre autres le sel dont il va être question ci-dessous.

A cause de ses analogies avec la combinaison d'antipyrine, on doit le formuler : $(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuPym}_2)$; le cuivre bivalent conserve toujours sa tétracoordination vis-à-vis du pyramidon.

Il est encore plus facilement décomposable que la combinaison d'antipyrine sous l'action de la chaleur : dès 70° , il brunit rapidement, et la redissolution ultérieure dans l'ammoniaque donne une liqueur où, au bleu du cuivre, se superpose une coloration brune due aux produits de décomposition.

Cuprodibromure de pyramidon : $(\text{CuBr}_2)(\text{PymH})$.

En opérant dans les mêmes conditions que lors de la préparation du cuprobromure de cuivre antipyrine (à cela près qu'on remplace l'antipyrine par le pyramidon) on obtient une liqueur brun rougeâtre qui dépose bientôt une poudre cristalline presque blanche : on essore et lave à l'alcool froid

Trouvé	Cu	13,87	13,81	Br	34,98	34,91	Pym	51,37	51,32
Calculé	Cu	13,94		Br	35,16		Pym	50,87	

Poudre cristalline légèrement gris brun, soluble dans l'acétone, très peu soluble dans l'alcool et le chloroforme, fondant à 162° ; elle noircit par exposition prolongée à l'air et à l'humidité.

Ce sel se produit également en versant une solution alcoolique concentrée de bromure de cuivre dans une solution alcoolique concentrée de pyramidon contenant de l'acide bromhydrique : il se précipite au début de fines aiguilles brunes qui blanchissent presque immédiatement en donnant $(\text{CuBr}_2)(\text{PymH})$.

On remarquera que, dans les mêmes conditions, le chlorure de cuivre donne $(\text{CuCl}_3)(\text{PymH})$.

Cupritétrabromure de pyramidon : $(\text{CuBr}_4)(\text{PymH}_2)$.

A une solution de bromure de cuivre dans l'acide bromhydrique concentré, ajouter du pyramidon en poudre et dissoudre sans chauffer : il se forme au bout de quelque temps des aiguilles violet noir qu'on essore et lave à l'éther.

Trouvé	Cu	10,28	Br	52,44	Pym	37,49
Calculé	Cu	10,30	Br	51,86	Pym	37,60

Petites aiguilles violet noir, insolubles dans le chloroforme, solubles dans l'acétone en vert émeraude ; la chaleur les ramollit sans changer leur aspect : il y a cependant décomposition, car. l'eau qui, primitivement les dissolvait facilement, laisse alors un résidu blanchâtre de sel cuivreux. Elles fondent peu nettement à 193° .

Remarquons que ce sel est anhydre, tandis que le composé correspondant du chlore renferme 3 molécules d'eau.

Autres complexes.

Korenman (25) indique qu'il peut précipiter et déceler des traces de cuivre avec l'iodure de potassium et l'antipyrine. Je n'ai pas obtenu de complexes cuivriques ; par contre il est possible d'obtenir des complexes cuivreux, mais il est difficile de les préparer en quantités notables si on veut les séparer de l'iode qui se forme simultanément.

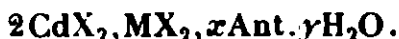
J'ai préparé des complexes thiocyaniques dont il a été question à la fin du 1^{er} mémoire : la plupart sont fort instables.

Enfin, indiquons que M. Mesnard (16) a obtenu des cuprocyanures d'antipyrine et pyramidon, dont la structure paraît compliquée :



III. — *Halogénures doubles de cadmium, métaax,
et antipyrine.*

J'ai recherché si les métaux, dont nous avons précédemment étudié les combinaisons avec l'antipyrine, pouvaient donner, entre eux, des sels doubles. La chose ne m'a été possible qu'avec le cadmium : ce métal donne des halogénures doubles du type :

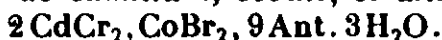


x variant de 6 à 9, et y de 0 à 3. En particulier je n'ai pu obtenir de combinaison analogue avec le zinc.

Les méthodes de dosage utilisées sont les mêmes que celles indiquées précédemment ; en ce qui concerne les métaux, la solution chaude du complexe est traitée par une solution acétique de pyramidon, puis par de l'iodure d'ammonium selon un mode déjà exposé : la combinaison $(\text{Cdl}_4)(\text{Pym H})_2$ précipite par refroidissement : on la pèse, après l'avoir séparée du filtrat, dans lequel on dose le second métal M.

Faisons remarquer que pour certains de ces complexes, il est difficile de déterminer avec précision leur teneur en eau : c'est le cas des complexes de manganèse, d'abord parce que leur pourcentage en eau est très faible, vu leur poids moléculaire élevé, et ensuite parce que, dans ce dernier genre de complexes, le départ de l'eau se fait, sous l'action de la chaleur, lorsque le composé est devenu visqueux, ou a commencé à se décomposer. C'est qu'en effet, ces composés de manganèse ont un point de fusion instantané déterminé, mais lorsqu'on les chauffe longtemps à une température inférieure de plusieurs degrés, ils deviennent visqueux et brunissent.

Bromure de cadmium, cobalt, et antipyrine :



Dans une solution alcoolique bleue de bromure de cobalt et antipyrine, mettre en suspension du bromure de cadmium et antipyrine : il se forme un dépôt rose qui est la combinaison cherchée.

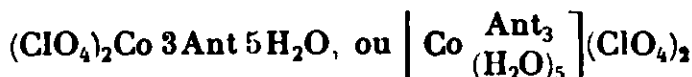
Il est plus simple de la préparer de la manière suivante. A une solution aqueuse bouillante de bromure de cobalt, et d'antipyrine, ajouter une solution de bromure de cadmium (le bromure de cobalt doit être en fort excès par rapport à celui de cadmium) : il se forme, par refroidissement, une poudre rose cristalline brillante, dont la composition correspond à : $2\text{CdBr}_2, \text{CoBr}_2, 9\text{Ant} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Trouvé	Cd 9,01	8,99	Co 2,38	2,35	Br 19,17	19,20	Ant 67,30	67,32	H ₂ O 2,15
Calculé	Cd 8,92		Co 2,35		Br 19,13		Ant 67,43		H ₂ O 2,16

Cette combinaison est peu soluble dans l'alcool froid, en rose ; plus soluble à chaud, à l'ébullition, la solution bleuit. Les solutions acétoniques sont bleues.

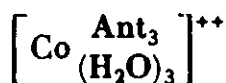
A une température mal définie, mais située aux environs de 105° , le complexe perd son eau, et devient bleu, il a alors la formule : $2\text{CdBr}_2, \text{CoBr}_2, 9\text{Ant}$: ce dernier composé est extrêmement avide d'eau, dans l'atmosphère ambiante, il absorbe la vapeur d'eau en redonnant le complexe rose primitif.

Remarquons de suite que le composé $2\text{CdBr}_2, \text{CoBr}_2, 9\text{Ant} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a des propriétés tout à fait analogues à celles du complexe :



étudié dans le 2^e mémoire.

Constitution du complexe rose. — D'après ce que nous savons sur les relations entre la couleur et la structure des sels cobalteux, tant par ce qui vient d'être dit dans le mémoire précédent que par de nombreux travaux antérieurs relatifs à ces relations, il est hors de doute que, dans le cas présent, le cobalt fait intégralement partie du cation, d'autre part, le départ d'eau faisant passer la couleur du rose au bleu, affecte le cation cobalt : les molécules d'eau sont donc bien liés à l'atome de cobalt, et le cation se formulera :



Von Hauer a préparé un composé $2\text{CdCl}_2, \text{CoCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$, identique au mien, de par ses propriétés. M. Duval a montré que l'on pouvait lui attribuer la constitution : $(\text{CdCl}_6) \begin{bmatrix} \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6 \\ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \end{bmatrix}$. J'ai été conduit à attribuer, par analogie, à mon composé d'antipyrine, la constitution : $(\text{CdBr}_6) \begin{bmatrix} \text{CdAnt}_6 \\ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix} \end{bmatrix}$, ce qui en fait un cadmihexabromure double de cadmium hexantipyrine et cobalt triantipyrine-trihydrine. J'ai essayé de vérifier cette constitution par les expériences de transport qui vont suivre.

Mode opératoire. — Il a fallu opérer en solution alcoolique, et à 60° , à cause de la faible solubilité du produit. Notons que le complexe rose et le complexe bleu donnent tous les 2 une solution alcoolique rose, et tous les 2 une solution acétonique bleue : il se

produit vraisemblablement un fait analogue à celui constaté lors de l'étude des perchlorates de cobalt et antipyrine (2^e mémoire), à savoir que le cobalt donne, dans les solvants non aqueux, 2 sortes d'ions complexes en équilibre : la forme rose prédominant en solution alcoolique, la forme bleue en solution acétonique.

Intensité : voisine de 3 milli./amp. Temp. : 2 h. 1/2. Poids Cu déposé : 6,6 mg.

1^o Recueilli, dans le compartiment cathodique, 10.009 mg. de liq. auxquels correspondent 170 mg. de BrAg ; primitivement, à 10.009 mg. de liq. correspondaient 229,9 mg. de BrAg.

La perte en atome Br pour 1 faraday sera :

$$\frac{(229,9 - 170) \times 31.800}{188 \times 6,6 \times 1.000} = 1,53.$$

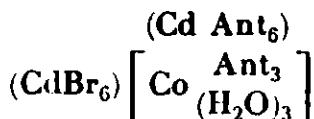
2^o Dans une 2^e expérience, dans laquelle le poids de cuivre déposé a été de 6 mg., j'ai recueilli, dans le compartiment cathodique, 10.230 mg. de liq. contenant 36,5 mg. de cadmium, primitivement, 10.230 mg. de liq. renfermaient 46,2 mg. de Cd.

La perte en atomes Cd pour 1 faraday sera :

$$\frac{(46,2 - 36,5) \times 31.800}{112 \times 6 \times 1.000} = 0,46.$$

3^o Enfin, le dépôt noirâtre formé sur la cathode, a été dissous dans l'acide nitrique ; la solution, neutralisée, a été traitée par le réactif pyramidon-iodure d'ammonium, pour y rechercher le cadmium : il ne s'est produit qu'un dépôt insignifiant, donc, fait très important : il ne se dépose pas de cadmium à la cathode, dans l'électrolyse du complexe en question.

Discussions des résultats. — L'existence d'une structure telle que :



se trouve fortement remise en question.

a) Si l'on n'adopte pas une telle structure, nous pouvons remarquer que les résultats précédents : pertes à la cathode de 1,53 (1,50 atome de Br et 0,46 (0,50) atome de Cd (pour 1 faraday), concordent remarquablement avec une structure telle que $(\text{CdBr}_3)_2\text{Co}$, aux molécules d'antipyrine près (*). Cependant, malgré les apparences, cette structure est loin d'être satisfaisante : d'abord parce que, dans l'étude des complexes cadmiques, nous n'avons jamais rencontré d'anions tels que $(\text{CdBr}_3)^-$, mais plutôt $(\text{CdBr}_4)^{--}$, et ensuite parce qu'il ne faut pas oublier que le complexe renferme 9 molécules d'antipyrine dont 3 sont rattachées au cobalt comme nous l'avons montré, il reste donc 6 molécules d'antipyrine qui ne

(*) On suppose toujours, par analogie avec les résultats obtenus dans des expériences précédentes, que le nombre de transport des ions est voisin de 0,50.

peuvent faire partie que de l'anion ; par suite le complexe s'écrirait :

$\left(\text{Cd}^{\text{Br}_3}_{\text{Ant}_3} \right)_2 \left[\text{Co}^{\text{Ant}_3}_{(\text{H}_2\text{O})_3} \right]$: ce serait la première fois, dans l'étude de ces complexes, que nous aurions obtenu un anion complexe renfermant des molécules d'antipyrine, quoique possible, la chose est peu probable. D'ailleurs, si dans ce cas la constitution donnée ici était acceptable, nous pourrions en appeler à l'existence du complexe $2\text{CdI}_2, \text{CoI}_2, 7\text{Ant} 3\text{H}_2\text{O}$, dont il va être prochainement question et qui, par analogie avec ce qui vient d'être dit, devrait s'écrire :

$\left(\text{Cd}^{\text{I}_3}_{\text{Ant}_2} \right) \left(\text{Co}^{\text{Ant}_3}_{(\text{H}_2\text{O})_3} \right)$, formule peu probable de par sa différence avec la 1^{re}, et de par la pentacoordination du cadmium. Ces différentes raisons, dont aucune n'est péremptoire, mais dont la concordance n'est pas négligeable, m'ont conduit à abandonner cette représentation.

b) Si l'on adopte la structure primitivement admise, et je précise que c'est sur celle-là que portera mon choix, il faut tâcher d'expliquer, à la lumière d'un tel schéma, pourquoi l'on n'obtient pas de cadmium à la cathode, par électrolyse, car, en principe, les 2 métaux devraient s'y déposer en quantités égales ?

Une première explication est la suivante : le cadmium et le cobalt se portent bien, en quantités égales vers la cathode, mais, dans le solvant utilisé, le cobalt ayant une tension de dépôt inférieure au cadmium se décharge de préférence à celui-ci ; les ions cobalt, contenus dans la solution au voisinage de la cathode, se déchargeront et se déposeront donc à la place des ions cadmium transportés par le courant ; quant aux ions cadmium, ils s'accumuleront autour de la cathode sans s'y déposer, si l'électrolyse ne dure pas trop longtemps.

En réalité, la diminution de concentration en cadmium, observée dans le compartiment cathodique, ne correspond pas à cette explication séduisante ; d'autre part, avec un tel mécanisme, la perte serait de 0,75 Br par faraday, c'est-à-dire 2 fois plus faible que la perte observée.

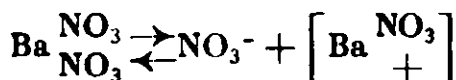
Nous nous arrêterons alors au mode d'explication suivant, qui permet de concilier l'existence de la formule adoptée, et les résultats obtenus expérimentalement.

Le composé $(\text{CdBr}_6) \left(\text{Co}^{\text{Ant}_3}_{(\text{H}_2\text{O})_3} \right)^{++}$ s'ioniserait, dans les solutions étudiées, en ne donnant que des quantités très faibles d'ions $(\text{CdAnt}_6)^{++}$; autrement dit, l'ionisation ne s'effectuerait pas en donnant les ions :

$(\text{CdBr}_6)^{==}, (\text{Cd Ant}_6)^{++}$ et $\left[\text{Co}^{\text{(H}_2\text{O})_3}_{\text{Ant}_3} \right]^{++}$, mais en donnant

$\left[(\text{CdBr}_6) (\text{Cd Ant}_6) \right]$ et $\left[\text{Co}^{\text{Ant}_3}_{(\text{H}_2\text{O})_3} \right]^{++}$ ou $(\text{Co Ant}_6)^{++}$, ce qui expliquerait que le cadmium se dirige en totalité à l'anode.

Ce mode d'ionisation n'est pas nouveau: même pour des solutions aqueuses de sels purement minéraux, on a été obligé d'admettre son existence, par exemple en ce qui concerne le nitrate de baryum; en solution aqueuse concentrée, le processus suivant aurait lieu en partie:



de plus, l'explication proposée est grandement étayée par le fait que l'ionisation de beaucoup de sels de cadmium en solution organiques est quasi nulle si la solution n'est pas très diluée; dans le cas qui nous intéresse, et pour utiliser un langage imagé, sinon scientifique, le cobalt se détacherait beaucoup plus facilement, dans la molécule dissoute, que le cadmium qui resterait accolé à l'anion, l'ensemble étant devenu négatif par départ du cobalt.

Constitution du complexe bleu, ou plutôt des solutions bleues du complexe bleu et du complexe rose.

Nous allons montrer que le composé solide bleu obtenu par déshydratation du complexe rose est bien un corps défini et non un mélange; en effet, dans ce dernier cas, il serait tout à fait fortuit que les 2 constituants du mélange aient même solubilité dans l'acétone, donc en épuisant par l'acétone le corps solide, au bout de plusieurs extractions, le résidu solide se serait éloigné de la composition primitive, ce qui n'a pas lieu; nous avons donc affaire à une espèce chimique définie.

Si nous électrolysons les solutions acétoniques, nous remarquons qu'il se dépose du cobalt, et seulement du cobalt à la cathode: le cobalt fait donc partie du cation; mais il entre aussi partiellement dans l'anion, puisque la solution est bleue; précisons maintenant ces données par des expériences de transport; nantis des renseignements recueillis précédemment, nous admettrons que le cadmium ne prend aucune part au passage du courant, même s'il est à l'état de cation, ce qui se trouve en concordance avec le fait qu'il ne s'en dépose pas à la cathode.

J'opère en solution acétonique, sans excès d'antipyrine, et à 37° (à cause du peu de solubilité du complexe).

Intensité voisine de 3 milli./amp. Temps 2 h, Poids Cu déposé: 5,4 mg.:

1° Recueilli dans le compartiment cathodique, 10.007 mg. de liq. auxquels correspondent 138,8 mg. de BrAg. Primitivement, 10.007 mg. de liq. contenaient 238,5 mg. de BrAg.

La perte sera, pour 1 faraday, et en atome de Br:

$$\frac{(238,5 - 138,8) \times 31,800}{188 \times 5,4 \times 1,000} = 3,12 \text{ voisin de 3.}$$

2° Dans une 2^e expérience dans laquelle le poids de cuivre déposé est de 5,2 mg., on a recueilli 9.872 mg. de liq. contenant 7,2 mg. de Co.

Primitivement, 9,872 mg. de liq. contenaient 12,2 mg. Co.

La perte sera, en atome de Co, pour 1 faraday :

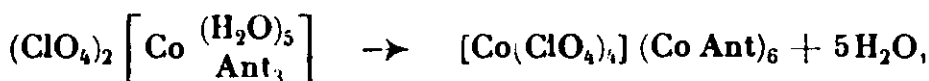
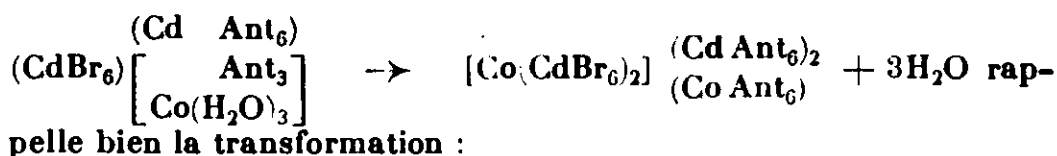
$$\frac{(12,2 - 7,2) \times 31800}{59 \times 5,2 \times 100} = 0,52 \text{ voisin de } 0,50.$$

Discussion des résultats. — Comme en tant que cathion, le cobalt seul prend part au transport du courant, l'appauvrissement du compartiment cathodique dû au transport du cobalt-cathion est : 0,25 atome par faraday (*). Comme, en réalité, l'appauvrissement est de 0,50 atome, on en conclut que le cobalt entre à parts égales dans l'anion et le cathion.

Le complexe bleu dérivant du complexe rose très facilement, le cadmium cathion devra conserver sa coordinence de 6 vis-à-vis de l'antipyrine et le cadmium anion sa coordinence 6 vis-à-vis de Br ; enfin, le passage du complexe rose hydraté au complexe bleu anhydre, devra rappeler par son mécanisme le passage de :

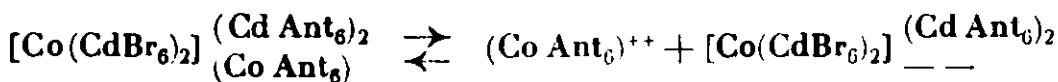


La formule que je propose : $[\text{Co}(\text{CdBr}_6)_2] \begin{smallmatrix} (\text{CdAnt}_6)_2 \\ (\text{CoAnt}_6) \end{smallmatrix}$ répond bien à toutes ces exigences ; en particulier, la transformation :

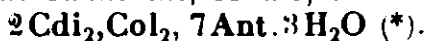


l'anion (CdBr_6) remplaçant ici 2 anions $(\text{ClO}_4)^-$.

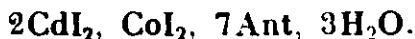
Quant au mode d'ionisation, nous avons admis qu'il était le même que celui admis pour le complexe rose, soit :



Iodure de cadmium, cobalt, et antipyrine :



A une solution concentrée et bouillante d'iodure de cobalt et antipyrine, dans l'acétone. ajouter de l'iodure de cadmium-antipyrine en poudre fine, puis un peu d'antipyrine. Par refroidissement. il se dépose une poudre rose de formule :



(*) On suppose toujours ici le nombre de transport des ions voisin de 0,50.

(*) Le chlorure ne semble pas devoir exister dans les conditions ordinaires où l'on se place.

Trouvé	Cd 9,25	Co 2,45	1 31,55	Ant 54,51	H ₂ O 2,24
Calculé	Cd 9,27	Co 2,44	1 31,55	Ant 54,49	H ₂ O 2,25

Poudre cristalline rose, moins soluble que le bromure dans l'alcool et l'acétone. Ses propriétés sont identiques à celles du bromure. A 102°, elle perd son eau en devenant bleue, puis visqueuse au-dessus

de 115°. On peut lui attribuer la constitution : $(CdCl_6) \left[\begin{smallmatrix} (CdAnt_4) \\ Co \\ (H_2O)_3 \end{smallmatrix} \right]_{Ant_3}$.

Chlorure de cadmium, nickel et antipyrine :



Dans une solution aqueuse concentrée de chlorure de nickel, dissoudre de l'antipyrine, de façon qu'à froid la solution soit presque saturée en cette dernière ; ajouter une solution de chlorure de cadmium, en ayant soin que le chlorure de nickel soit en excès par rapport à celui du cadmium. En abandonnant un ou 2 jours, la combinaison cherchée apparaît en formant des amas de cristaux assez gros mais fragiles sur les parois du récipient. En prolongeant la durée de cristallisation, il peut se former également de fins cristaux blancs du complexe $CdCl_2Ant$, que l'on sépare d'ailleurs facilement des cristaux plus gros du complexe de cadmium de nickel.

Trouvé	Cd 13,80	13,82	Ni 3,61	3,60	Cl 13,18	13,25	Ant 69,50	69,54
Calculé	Cd 13,79		Ni 3,63		Cl 13,17		Ant 69,47	

Substance gris vert à l'état de poudre, mais vert rougeâtre lorsque les cristaux sont assez gros. Insoluble dans le chloroforme, très peu soluble dans l'alcool et l'acétone, fondant à 223°.

Sa constitution, par analogie avec le complexe de manganèse (voy. plus loin) doit être : $(CdCl_6) \begin{smallmatrix} (CdAnt_4) \\ (NiAnt_2) \end{smallmatrix}$.

Bromure de cadmium, nickel et antipyrine :



Mêmes proportions relatives des constituants que ci-dessus, mais on remplacera le chlorure de nickel par le bromure, et le chlorure de cadmium par le nitrate.

La liqueur est chauffée à l'ébullition, puis additionnée de bromure de potassium en solution : il se forme un précipité blanc qui se redissout par agitation. En refroidissant, la combinaison cherchée se dépose facilement en une poudre cristalline jaune.

Trouvé	Cd 11,84	11,87	Ni 3,11	3,15	Br 25,11	25,16	Ant 59,64	59,78
Calculé	Cd 11,84		Ni 3,12		Br 25,38		Ant 59,65	

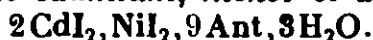
Poudre cristalline jaune, très peu soluble dans l'alcool froid, soluble en jaune dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'acétone, insoluble dans le chloroforme.

Elle fond à 211° en un liquide bistré.

Sa constitution doit être la même que celle du chlorure, soit :



Iodure de cadmium, nickel et antipyrine :

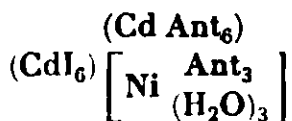


Dans une solution aqueuse concentrée de nitrate de nickel, ajouter un peu de nitrate de cadmium (il faut que le rapport Ni/Cd soit très grand), et dissoudre l'antipyrine. Ajouter une solution d'iodure alcalin, en petite quantité : il y a formation d'un précipité blanc gluant qu'on étale, à l'aide d'un agitateur, sur les parois du récipient, et au sein du liquide : le précipité devient alors vert sale ; abandonné 2 jours, il prend une couleur rougeâtre et se laisse facilement pulvériser ; on le sèche sur chlorure de calcium.

Trouvé	Cd 8,07	8,05	Ni 2,10	i 27,28	Ant 60,65	60,71	H ₂ O 1,94
Calculé	Cd 8,02		Ni 2,11	i 27,30	Ant 60,62		H ₂ O 1,93

Poudre rougeâtre, couleur peu commune pour un complexe de nickel non interne : Chauffé vers 115°, il perd son eau, et donne le complexe anhydre gris verdâtre ; insoluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'acétone, facilement soluble en vert bleu dans l'alcool chaud, d'où il se dépose, par refroidissement, en petits cristaux rougeâtres (d'où un procédé de purification). Il fond à 192°, en donnant un liquide vert bleu.

L'analogie de formule avec le bromure de cobalt, cadmium et antipyrine, permet de prévoir une constitution identique, soit :



Thiocyanate de cadmium, nickel et antipyrine :

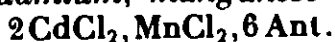


Mêmes dispositions qu'en ce qui concerne l'iodure, mais en remplaçant l'iodure alcalin par un thiocyanate alcalin ; on obtient un précipité gluant vert tendre, se transformant au bout de quelques jours, en une poudre cristalline.

Trouvé	Cd 12,70	Ni 3,36	CSN 17,70	19,72	Ant 63,72	H ₂ O 0,36	0,42	0,20
Calculé	Cd 12,72	Ni 3,35	CSN 19,77		Ant 64,06	H ₂ O 0.		

Poudre cristalline jaune, un peu soluble dans l'acétone bouillante. insoluble dans le chloroforme, insoluble dans l'alcool froid, aisément soluble dans l'alcool chaud en bleu vert.

Par analogie avec les chlorures et bromures, sa constitution doit se représenter par : $[\text{Cd}(\text{CSN})_6](\text{CdAnt}_4)(\text{NiAnt}_2).$

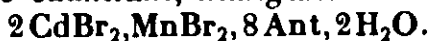
Chlorure de cadmium, manganèse et antipyrine :

Même mode opératoire qu'en ce qui concerne la combinaison analogue du nickel. Après une nuit de repos, il se forme une croûte cristalline de la combinaison cherchée ; les rendements ne sont jamais très bons en raison de la solubilité notable de ces composés.

Trouvé	Cd 13,94	13,95	Mn 3,46	3,44	Cl 13,20	Ant 69,00	H ₂ O 0,25	0,22
Calculé	Cd 13,82		Mn 3,39		Cl 13,14	Ant 69,62	H ₂ O 0.	

Petits cristaux incolores insolubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool froid, très peu solubles dans l'acétone, fondant à 176°.

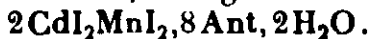
La coordinence du manganèse vis-à-vis de l'antipyrine étant en général de 2 dans les composés simples de manganèse que nous avons étudiés jusqu'alors, la constitution du complexe peut donc se représenter par $(\text{CdCl}_6)(\text{CdAnt}_4)(\text{MnAnt}_2)$; la coordinence 4 du cadmium se retrouve dans le composé $2\text{CdI}_2, \text{CoI}_2, 7 \text{ Ant}, 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Bromure de cadmium, manganèse et antipyrine :

Dans une solution à 50 0/0 de chlorure de manganèse, dissoudre de l'antipyrine et du bromure de potassium, porter à l'ébullition, puis ajouter une solution de nitrate de cadmium, en ayant soin que le manganèse soit en fort excès par rapport au cadmium ; si la liqueur est trop concentrée, elle se séparera en 2 couches, on agitera alors énergiquement pour bien émulsionner le tout, puis on laissera refroidir. La combinaison cherchée se dépose facilement en cristaux fragiles qu'on essore et sèche une semaine sur chlorure de calcium.

Trouvé	Cd 9,69	Mn 2,34	Br 21,10	Ant 65,31	H ₂ O 1,70	1,66	1,67	1,59 (*)
Calculé	Cd 9,73	Mn 2,39	Br 20,86	Ant 65,39	H ₂ O 1,56			

Même apparence que le chlorure, un peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'acétone et dans le chloroforme, fondant peu nettement à 132°. Comme toutes les combinaisons de manganèse et antipyrine, elle est peu stable ; chauffée un certain temps bien au-dessous de son point de fusion, elle devient visqueuse, et jaunit, puis brunit.

Iodure de cadmium, manganèse et antipyrine ;

Le mode de préparation est le même que pour la combinaison précédente : on remplacera le bromure de potassium par l'iodure

(*) Se rapporter à ce qui a été dit au début pour les difficultés de dosage de l'eau dans les halogénures de cadmium, manganèse et antipyrine.

d'ammonium. Si la liqueur se sépare en deux couches, il est bon d'ajouter de l'eau jusqu'à ce que l'une des 2 couches disparaisse presque complètement (cette remarque s'applique au cas précédent), sans quoi le produit obtenu renfermera un léger excès d'antipyrine abaissant son point de fusion.

Trouvé	Cd 8,64	Mn 2,08	i 29,65	Ant 58,00	H ₂ O 1,33	1,64	1,59
Calculé	Cd 8,66	Mn 2,12	i 29,45	Ant 58,27	H ₂ O 1,39		

Poudre incolore, mais jaunissant au bout de peu de temps; un peu soluble dans l'alcool et l'acétone, plus soluble dans l'acétone chaude, insoluble dans le chloroforme.

Ce composé fond peu nettement à 158°; au-dessus de 100°, il brunit très vite.

Thiocyanate de cadmium, manganèse et antipyrine:



Même mode de préparation que pour le complexe correspondant de nickel. On obtient une masse gluante qui, au bout de quelques jours, devient dure et se laisse pulvériser.

Trouvé	Cd 11,33	11,37	Mn 2,87	2,83	CSN 17,54	17,69	Ant 67,29	67,33
							H ₂ O 0,94	0,97 0,94
Calculé	Cd 11,42		Mn 2,80		CSN 17,74		Ant 67,11	H ₂ O 0,91

Poudre cristalline d'un blanc légèrement rosé, ses caractères de solubilité sont les mêmes que ceux du bromure de la même série; elle fond à 121° en brunissant.

Bromure de cadmium, cuivre et antipyrine:



Dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, sulfate de cadmium, et antipyrine, verser une solution de bromure de sodium sans excès: il se produit un précipité gluant blanchâtre, puis jaunâtre qui, abandonné à lui-même, se recouvre d'une poudre vert tendre qui ne tarde pas à se développer aux dépens du précipité primitif. Finalement, cette poudre cristalline est recueillie, essorée, et séchée à la température ordinaire.

Trouvé	Cd 11,80	11,78	Cu 3,37	3,39	Br 25,35	25,33	Ant 59,47	59,55
Calculé	Cd 11,82		Cu 3,35		Br 25,33		Ant 59,41	

Poudre cristalline vert clair, soluble dans l'acétone, insoluble dans le chloroforme, très peu soluble dans l'alcool froid, soluble aisément dans l'alcool chaud, à l'ébullition la solution se colore en brun, mais se décolore par refroidissement en laissant déposer des cristaux vert clair, groupés, du complexe cupro-cadmique.

A 131°, cette combinaison brunit en se décomposant, ses propriétés la rapprochent beaucoup du cuprobromure étudié précédemment.

Constitution de ce complexe. — Sa composition étant identique à celle des complexes précédents, on peut prévoir qu'il aura une structure identique. Des expériences de transport ont été effectués pour rechercher s'il se comportait de la même façon.

Intensité voisine de 1,5 milli./amp. Temps 4 h. Poids Cu déposé : 5,2 mg. Solution acétonique.

Recueilli 9.300 mg. de liq. auxquels correspondent 70,5 mg. de BrAg.

Primitivement, à 9.300 mg. de liq. correspondaient 120,1 mg. de BrAg.

La perte en atome Br pour 1 faraday sera :

$$\frac{(120,1 - 70,5) \times 31.800}{188 \times 1.000 \times 5,2} = 1,61 \text{ voism de } 1,50,$$

chiffre correspondant à ce qui était théoriquement prévu.

Quant à la répartition des 6 molécules d'antipyrine entre les cathions cuivre et cadmium, je n'ai rien trouvé de définitif à ce sujet.

Conclusion.

Ce mémoire comporte :

1° Une étude des complexes d'halogénures de cuivre avec le pyramidon et l'antipyrine, et en particulier l'étude de la constitution d'un bromure mixte cuivreux-cuivrique. Ce chapitre a été précédé de considérations théoriques permettant de prévoir dans quels cas le complexe cuivreux se formera de préférence au complexe cuivrique correspondant ;

2° Une étude des halogénures mixtes de cadmium et autres métaux avec l'antipyrine, avec détermination, et discussion de la constitution de certains d'entre eux.

Laboratoire d'Analyse et Mesures chimiques,
Faculté des Sciences de Paris.

N° 94. — Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et apectres d'absorption ultra-violetes). I^{er} Mémoire : Influence de la cycliaation ; par M^{lle} Dinah BIQUARD.

(6.2.1940.)

L'auteur indique dans l'introduction l'effet provoqué sur les spectres Raman et ultra-violetes de quelques cétones par différentes modifications de la molécule cétonique :

1° Déformation des angles valentiels provenant de la formation de cycles de grandeurs variables.

2° Substitution des H situés en α vis-à-vis du carbonyle cétonique par des groupes C_6H_5 et C_6H_4 .

3° Variation de la position du groupe $C=O$ par rapport à certains radicaux (C_6H_5- , $C_6H_4<$, $C_6H_{11}-$, $C_6H_{10}<$).

4° Passage de l'isomère *cis* à l'isomère *trans* dans le cas des décalones α et β .

Dans ce premier mémoire l'auteur donne les résultats concernant l'influence de la cyclisation sur la fréquence Raman de la raie caractéristique de la liaison $C=O$ et sur les spectres d'absorption ultra-violet de quelques cétones. De plus, il indique les méthodes de préparation des substances étudiées.

Introduction.

Ces recherches ont eu pour objet l'étude des spectres Raman de certaines cétones et en particulier l'étude des variations de la fréquence caractéristique du carbonyle cétonique sous diverses influences.

J'ai étudié dans quelques cas comment cette fréquence se trouve modifiée lorsque la valeur normale des angles valentiels de certains des atomes présents dans la molécule varie (variation provoquée soit par la formation d'une chaîne fermée, soit par l'introduction de radicaux très ramifiés au voisinage du carbonyle).

J'ai également étudié l'influence qu'exerce sur cette même fréquence Raman de la liaison cétonique la proximité de certains radicaux.

Les changements dans les propriétés physiques et dans le comportement chimique des molécules provenant d'une déformation des angles valentiels ont été étudiés à diverses reprises.

Pour expliquer les différences dans la stabilité des cycles suivant le nombre d'atomes qui les forment, Baeyer dans sa « théorie des tensions » suppose qu'il se produit un état de tension chaque fois que l'on passe d'un corps à chaîne ouverte à un corps cyclique, la tension étant d'autant plus grande que la déviation imposée à la direction normale des valences du C est plus grande.

On a admis que lorsque le nombre d'atomes formant le cycle est suffisant, les angles valentiels peuvent garder leur valeur normale si le cycle subit un gauchissement.

M^{me} Ramart et ses collaborateurs (1) ont établi que la variation dans la valeur normale des angles valentiels (variation provoquée soit par la fermeture d'une chaîne, soit encore par suite de la présence dans la molécule de radicaux à chaîne ramifiée) était susceptible d'avoir une influence, parfois très importante, sur les spectres d'absorption des molécules dans l'ultra-violet et dans le visible.

Kohlrausch et ses collaborateurs (2) ont étudié l'influence de la « tension des cycles » sur la fréquence Raman de certaines liaisons endocycliques et exocycliques. En ce qui concerne les cyclanones, ils ont noté que la fréquence de la liaison $C=O$ de ces cétones se déplace vers des valeurs plus grandes lorsque le rétrécissement du cycle et la tension théorique augmentent.

Indépendamment de ces auteurs, et à la même époque, j'ai fait la

quelques cyclanones et benzocyclanones entreprise afin de déterminer l'influence de l'élargissement du cycle sur la raie caractéristique de la liaison C=O.

Toutes les cétones aliphatiques à *chaînes linéaires* étudiées jusqu'ici possèdent une raie nette de fréquence sensiblement égale à 1714 cm^{-1} , ce qui peut justifier pour celle-ci la dénomination de raie caractéristique de la liaison cétonique. Par contre, les diverses cyclanones que j'ai étudiées présentent, lorsque l'on augmente le nombre de chaînons du cycle, une diminution systématique de $\nu_{\text{C=O}}$, les écarts entre les deux termes consécutifs décroissant successivement à mesure que le cycle devient plus grand, de telle sorte qu'entre les cyclanones en C_7 et C_8 il n'y a pas de différence sensible (voir tableau p. 000); notons que c'est la cyclohexanone qui possède la même valeur de la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ que les cétones aliphatiques à chaîne normale.

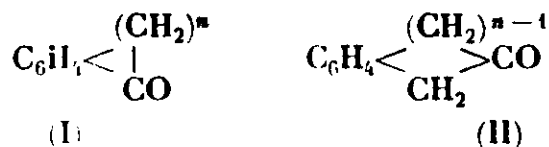
Par ailleurs, il m'a paru intéressant de rechercher si les résultats que j'avais observés dans le cas des cyclanones et des cétones aliphatiques étaient modifiés par l'introduction dans la molécule des groupes C_6H_5- et $\text{C}_6\text{H}_4<$.

J'ai constaté que l'influence exercée par le radical C_6H_5- sur la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ n'est sensible que lorsque les groupes C_6H_5- et C=O sont liés directement. Ainsi pour la benzylméthylcétone, $\nu_{\text{C=O}}$ a la même valeur que pour les cétones aliphatiques, tandis que pour la propiophénone, où C_6H_5- et C=O sont liés directement, on observe une diminution importante de cette fréquence ($\nu_{\text{C=O}} = 1686\text{ cm}^{-1}$). Cette diminution se trouve accentuée dans le cas de la benzophénone où deux groupes C_6H_5- sont liés directement au même C=O.

$\nu_{\text{C=O}}$, en cm^{-1} acétone : 1709 acétophénone : 1686 benzophénone fondue : 1658

Relativement à l'intensité de cette raie caractéristique, il est à remarquer que, dans tous les cas étudiés ici, la diminution de $\nu_{\text{C=O}}$ provoquée par le groupe C_6H_5- (ou $\text{C}_6\text{H}_4<$) est accompagnée d'une augmentation très nette de l'intensité de la raie. Ainsi, par exemple, lorsque l'on passe de l'acétone à l'acétophénone et à la benzophénone on observe, d'une part une diminution de la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ mentionnée ci-dessus et, d'autre part, une augmentation de l'intensité de la raie.

En ce qui concerne l'influence du groupe $\text{C}_6\text{H}_4<$ sur la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$, lorsque l'on passe des cyclanones aux benzocyclanones on observe, de même, des effets différents suivant qu'il s'agit d'une benzocyclanone α (I) ou β (II), c'est-à-dire suivant que le C=O est lié



directement au noyau benzénique ou s'en trouve séparé par au moins un groupe CH_2 (4). Par exemple, pour la tétralone β , on trouve $\nu_{\text{C=O}} = 1717\text{ cm}^{-1}$, valeur sensiblement identique à celle de la fréquence caractéristique des cétones aliphatiques à chaînes nor-

même observation (3) au cours de l'étude des spectres Raman de males, tandis que pour la tétralone α on trouve $\nu_{C=O} = 1682 \text{ cm}^{-1}$, valeur sensiblement égale à celle observée pour la propiophénone et, en général, pour les cétones du type $C_6H_5-CO-(CH_2)_n-CH_3$.

De plus, l'étude comparée de quelques benzocyclanones m'a permis de constater, comme dans le cas des cyclanones, une diminution systématique de $\nu_{C=O}$ lorsque le nombre de chaînons du cycle comprenant le groupe $C=O$ augmente.

J'ai également étudié l'influence, sur la fréquence $\nu_{C=O}$, du groupe $C_6H_{10}<$ provenant de l'hydrogénation complète du radical $C_6H_5<$. Dans le cas considéré (décalones α et β) (5) l'influence de $C_6H_{10}<$ est très faible et se manifeste seulement, comme dans les cas précédents, pour la décalone α où les groupes $C_6H_{10}<$ et $C=O$ sont liés directement. Dans la décalone β où les deux groupes $C_6H_{10}<$ et $C=O$ sont séparés par un CH_2 -, l'influence est nulle et on retrouve la même valeur de la fréquence que pour la cyclohexanone et, par suite, la même que pour les cétones aliphatiques normales.

Après avoir étudié la déformation des angles valentiels provoquée par la formation de cycles de grandeurs variables, j'ai étudié l'effet de la substitution des H situés en α vis-à-vis du groupe $C=O$ par des radicaux CH_3 et C_2H_5 , en comparant les spectres Raman des cétones à chaînes linéaires à ceux des isomères ramifiés à même nombre d'atomes de carbone, ceci pour des cétones aliphatiques et arylaliphatiques.

Comme précédemment dans le cas des cyclisations, j'ai noté que l'influence de la substitution des H en α de $C=O$ se manifestait dans le cas de l'acétone et de l'acétophénone par une diminution de la fréquence caractéristique de la liaison cétonique.

Dans le cas de l'acétophénone, j'ai noté que l'intensité de la raie caractéristique $C=O$ était nettement plus grande que celles des acétophénones di- et tri-substituées par des groupes CH_3 et C_2H_5 .

On peut rapprocher ce fait de ce qui a été observé dans le cas des oximes de l'acétophénone et de la diméthylbutylacétophénone en ce qui concerne l'intensité des raies Raman de ces substances (6).

Jusqu'ici j'avais étudié l'influence des groupes C_6H_5- et $C_6H_5<$, et du produit de réduction de ce dernier, $C_6H_{10}<$, sur la fréquence de la liaison $C=O$. Mais dans le cas des décalones, il existe des influences structurales très nettes; ceci m'a amenée à étudier les variations de la fréquence caractéristique $\nu_{C=O}$ correspondant au passage des décalones *cis* aux décalones *trans*; on peut noter une légère augmentation de la fréquence $\nu_{C=O}$ lorsque l'on passe des isomères *cis* aux isomères *trans* (5).

D'autre part, pour chaque couple de stéréoisomères étudiés, l'intensité de la raie caractéristique de la liaison $C=O$ est nettement plus grande pour l'isomère *cis*.

De plus, les isomères *trans* présentant une plus grande symétrie, leurs spectres Raman se sont montrés plus riches en raies que ceux des isomères *cis*.

Parallèlement à ces recherches sur les spectres Raman des cétones j'ai étudié l'absorption dans l'ultra-violet moyen de toutes ces substances; certaines de celles-ci avaient déjà été étudiées, en par-

tieulier par M^{me} Ramart et ses collaborateurs (7) et par Forster, Skrabal et Wagner (8).

De même que les spectres Raman de toutes les cétones aliphatiques à chaîne normale possédaient très sensiblement la même valeur de la fréquence caractéristique de la liaison C=O, toutes ces substances présentent sensiblement la même absorption dans l'ultra-violet moyen, ce qui avait déjà permis de définir une absorption « limite » du chromophore C=O (9).

En ce qui concerne les cyclanones, tandis que l'on observait pour les spectres Raman de ces composés une variation systématique de la valeur de $\nu_{C=O}$ suivant l'élargissement du cycle, ces substances possèdent dans l'ultra-violet des spectres très voisins : on peut observer dans le cas de la cyclobutanone et de la cyclopentanone des bandes fines qui n'apparaissent pas dans les spectres d'absorption des termes supérieurs étudiés.

Lorsque l'on introduit dans la molécule cétonique aliphatique à chaîne normale un groupe C_6H_5- , on avait observé, pour la raie Raman caractéristique de la liaison cétonique, un abaissement considérable de la fréquence $\nu_{C=O}$ seulement lorsque les deux groupes étaient liés directement. Dans l'ultra-violet cette introduction s'accompagne d'un déplacement de la courbe d'absorption vers le visible, d'une augmentation de l'intensité et d'un changement profond de la courbe, ceci lorsque les deux chromophores sont liés directement et, quand ceux-ci sont séparés par un CH_2- , d'une modification de la forme et d'une augmentation de l'intensité, l'absorption ayant lieu dans la même région spectrale pour les cétones aliphatiques et les benzylalcoylcétones.

Lorsque l'on passe des cyclanones aux benzocyclanones, on note des modifications analogues à celles observées dans le cas précédent, l'influence mutuelle du carbonyle et du noyau benzénique provoque un changement important dans l'absorption de ces chromophores, changement qui consiste en une forte augmentation de l'intensité de cette absorption ; lorsque le groupe CO est directement lié au groupement C_6H_4 (benzocyclanones α) il y a de plus un déplacement des bande vers le visible.

On constate ici encore que l'influence du solvant sur le spectre d'absorption des cétones étudiées est notablement plus importante dans le cas où les deux chromophores sont liés directement que lorsqu'ils sont séparés par un groupe CH_2 (10) ; d'autre part, on observe dans les solutions hexaniques des bandes fines que les solutions alcooliques ne présentent pas dans les conditions expérimentales utilisées.

En ce qui concerne les α -benzocyclanones, tandis que pour les spectres Raman de ces substances l'on observait une variation systématique de la valeur de la fréquence de la raie caractéristique cétonique quand on passait de l'indanone à la tétralone et à la benzosubérone, en ce qui concerne les spectres d'absorption ultra-violet on note que ces trois composés absorbent dans la même région spectrale.

Si l'on considère maintenant les courbes d'absorption des inda-

none et tétralone β (4), on note de même que ces substances absorbent dans la même région spectrale.

L'introduction d'un groupe cyclohexyl (C_6H_{11} -) dans la molécule cétonique aliphatique normale, ou cyclohexénique ($C_6H_{10}<$) pour les cyclanones, qui n'amenait pas de variation sensible de la valeur de la fréquence de la raie Raman cétonique $\nu_{C=O}$, n'introduit pas de changement important dans la forme des courbes d'absorption des cétones aliphatiques et des cyclanones; on note un léger déplacement des courbes vers le visible et une faible augmentation du coefficient d'absorption.

L'isomérisie *cis-trans* dans le cas des décalones, qui se manifestait très nettement dans les spectres Raman de ces substances, se traduit, pour les spectres d'absorption ultra-violets, par une très faible différence sensible seulement pour les décalones α : déplacement vers le visible de la courbe du composé *cis* accompagné d'une légère augmentation de l'intensité d'absorption.

Dans le présent mémoire, je donnerai les résultats concernant l'influence de la cyclisation sur la fréquence de la raie caractéristique de la liaison $C=O$ ainsi que certains résultats relatifs à l'étude de l'absorption de ces cétones dans l'ultrat-violet moyen.

Les composés qui sont étudiés ici sont les suivants :

- 1° Méthyléthylcétone et cyclobutanone.
- 2° Méthylpropylcétone, propione et cyclopentanone.
- 3° Méthylbutylcétone, éthylpropylcétone et cyclohexanone.
- 4° Méthylamylcétone, éthylbutylcétone, butyrone et cycloheptanone.
- 5° Propylbutylcétone et cyclooctanone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. *Etude spectrale.*

Les spectres Raman des cétones dont l'étude fait l'objet de ce mémoire ont été réalisés à la température ordinaire.

Pour obtenir le spectre Raman de chacun de ces produits deux clichés ont été faits, l'un sans filtre donnant l'excitation par les raies 4046,5 Å du mercure, l'autre avec un filtre noviol A de pyrex qui laisse passer la raie excitatrice 4358,3 Å et absorbe complètement la raie 4046,5 Å.

Les spectres Raman sont représentés par des schémas dans lesquels on porte en abscisses la fréquence en cm^{-1} ; à chaque raie Raman on fait correspondre une raie dont la hauteur indique l'intensité approximative, sa largeur correspondant à la largeur de la raie repérée sur la plaque photographique.

En ce qui concerne la détermination des spectres d'absorption dans l'ultrat-violet moyen, les mesures ont été faites sur les solutions alcooliques et cyclohexaniques des cétones à la concentration N/10.

Les courbes d'absorption ultra-violettes ont été tracées en portant en ordonnées le logarithme du coefficient d'absorption et en

abscisses les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

Dans le tableau ci-joint sont données, dans la colonne de gauche, les valeurs de la fréquence caractéristique de la liaison C=O pour les différentes cétones aliphatiques à chaînes normales : méthyléthylcétone, méthylpropylcétone, propione, méthylbutylcétone, éthylpropylcétone, méthyl-*n*-amylcétone, éthylbutylcétone, butyrone, propylbutylcétone.

Cétones aliphatiques	ν_0 en cm^{-1}	Cyclanones	ν_0 en cm^{-1}
Méthyléthylcétone.....	1714	Cyclobutanone*.....	$1774 \pm 8,5$
Méthylpropylcétone.....	1715	Cyclopentanone.....	ν_1 1727
Propione.....	1716		ν_2 1744
Méthylbutylcétone.....	1716	Cyclohexanone.....	1714
Ethylpropylcétone.....	1715		1698
Méthylamylcétone.....	1715		1697
Ethylbutylcétone.....	1715	Cycloheptanone.....	
Butyrone.....	1713	Cyclooctanone.....	
Propylbutylcétone.....	1714		

* D'après Kohlrausch et Skrabal (11).

Pour toutes ces cétones normales, la valeur de la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ est très sensiblement la même quel que soit le nombre d'atomes de carbone de la chaîne et, pour un même nombre de chaînons, quelle que soit la position du groupe carbonyle dans la molécule.

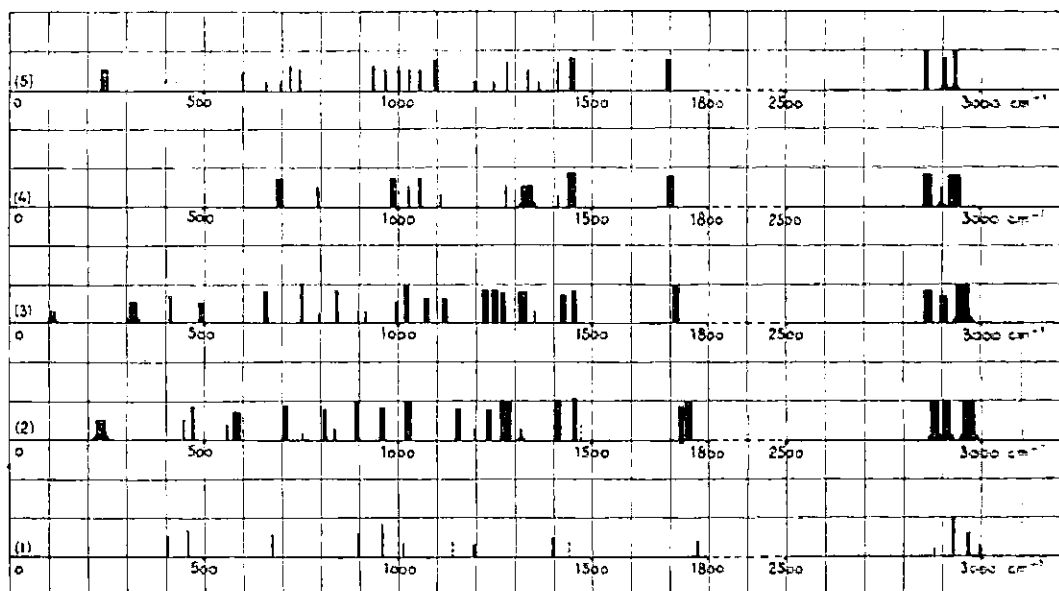


Fig. 1 - (1) cyclobutanone*, (2) cyclopentanone, (3) cyclohexanone, (4) cycloheptanone, (5) cyclooctanone

* d'après Kohlrausch et Skrabal (11).

Cette fréquence caractéristique sensiblement invariable dans le cas des cétones aliphatiques à chaîne normale lorsque l'on augmente la longueur de la chaîne carbonée, subit, lorsqu'il s'agit des cyclanones, des variations systématiques avec l'élargissement des cycles.

Dans la colonne de droite du tableau sont données les valeurs de $\nu_{\text{C=O}}$ correspondant aux cyclanones en C₅, C₆, C₇ et C₈. De plus j'ai porté également dans cette colonne la valeur $\nu_{\text{C=O}}$ correspon-

dant à la cyclobutanone d'après Kohlrausch (11). Remarquons que pour la cyclopentanone on observe pour la liaison C=O deux raies très proches et très intenses.

Ces valeurs montrent nettement qu'à mesure que le nombre de chaînons du cycle croît, la valeur de $\nu_{C=O}$ diminue. On peut remarquer que la différence observée entre deux termes consécutifs dans les cas étudiés diminue lorsque le nombre de carbone augmente, de telle sorte que pour la cycloheptanone et la cyclooctanone, la valeur de $\nu_{C=O}$ est sensiblement la même.

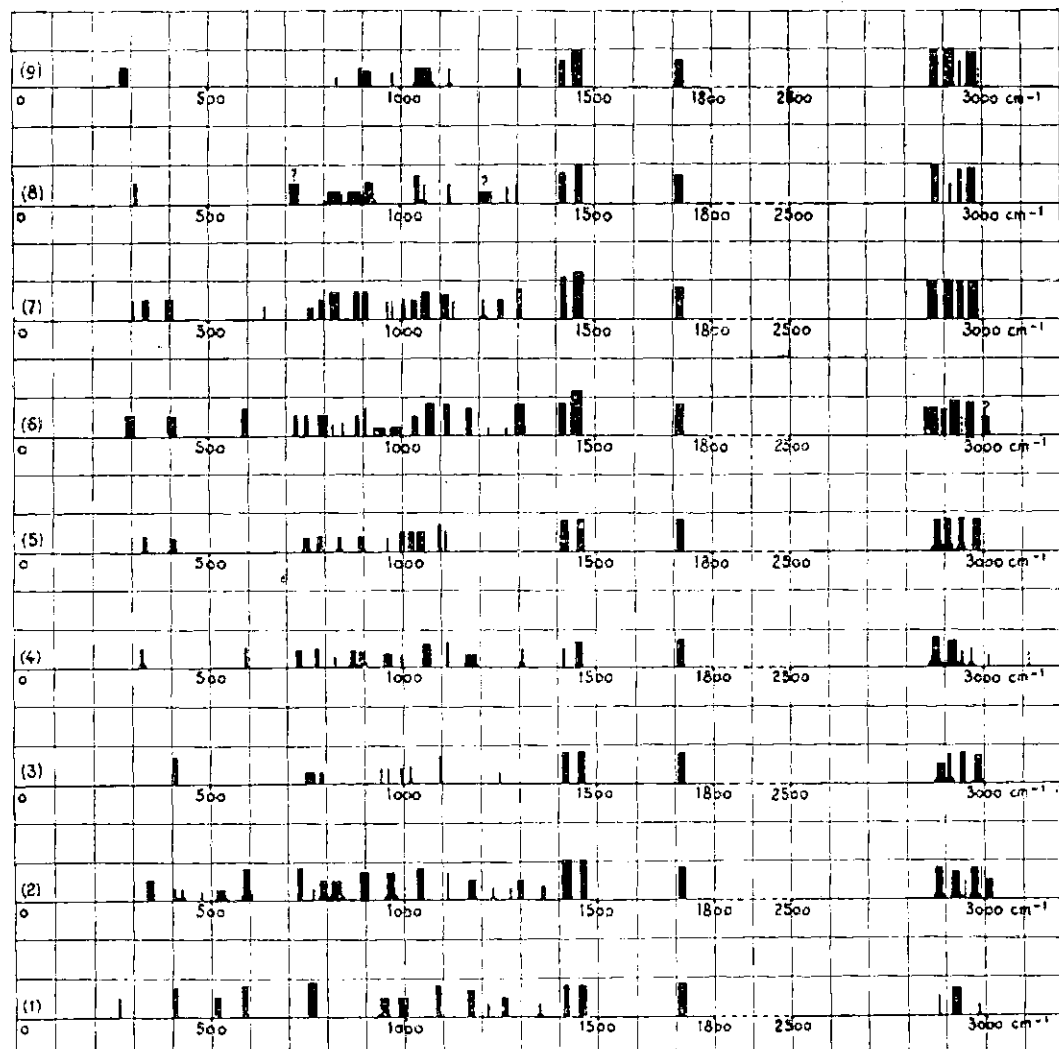


Fig. 2. — (1) méthyléthylcétone; (2) méthylpropylcétone; (3) propione; (4) méthylbutylcétone; (5) éthylpropylcétone; (6) méthyl. n. amylcétone; (7) éthylbutylcétone; (8) butyrate; (9) propylbutylcétone.

Maintenant si l'on considère le passage des cétones acycliques aux cyclanones, on observe que la formation d'un cycle se traduit par une variation de la fréquence $\nu_{C=O}$ sauf pour la cyclohexanone. Comme on a vu précédemment que la valeur de $\nu_{C=O}$ était sensiblement constante pour toutes les cétones aliphatiques ici étudiées, il s'ensuit que lorsque l'on passe des cétones aliphatiques aux cyclanones, quand le nombre d'atomes de C, n , est inférieur à 6 il correspond à la formation d'un cycle une augmentation de la valeur

de $\nu_c = 0$ et pour $n > 6$ la formation d'un cycle entraîne une diminution de cette valeur.

Parallèlement à ces recherches sur les spectres Raman, j'ai étudié les spectres d'absorption ultra-violets de toutes ces cétones. Certaines de ces substances avaient déjà été étudiées à ce point de vue par différents auteurs.

Sur la figure 3 sont tracées les courbes d'absorption dans l'U.-V. moyen des cyclanones étudiées en solution dans le cyclohexane (*).

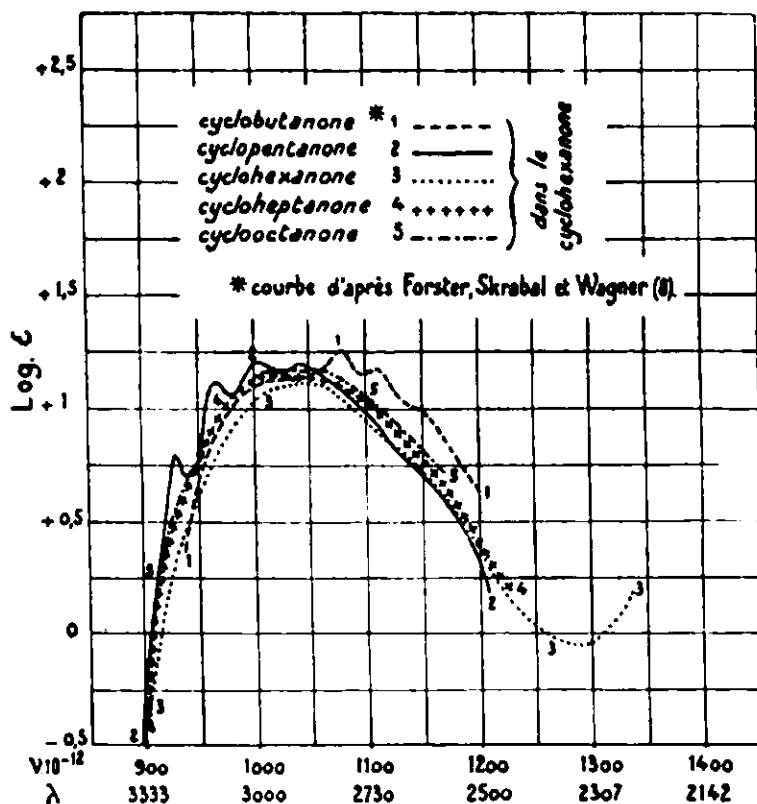


Fig. 3

On peut voir sur cette figure que les spectres de la cyclobutanone et de la cyclopentanone présentent de petites bandes fines qui n'existent pas pour les cyclanones supérieures en C_6 , C_7 et C_8 .

En ce qui concerne l'effet produit sur les spectres d'absorption par la cyclisation, j'ai observé dans tous les cas que, lorsqu'on passait des cétones aliphatiques normales aux cyclanones à même nombre d'atomes de carbone, cet effet se traduisait par un léger déplacement de la courbe d'absorption vers le visible et par une faible diminution de l'intensité du maximum d'absorption. A titre d'exemple j'ai tracé sur la figure 4 les courbes de la cycloheptanone et des cétones aliphatiques normales correspondant à un même nombre d'atomes de carbone : la butyrene, l'éthylbutylcétone et la méthyl-*n*-amylcétone.

On voit de plus sur cette figure que les cétones aliphatiques à

(*) La courbe d'absorption de la cyclobutanone a été empruntée à Forster, Skrabal et Wagner (8).

chaîne normale ont la même absorption quelle que soit la position du groupe C=O dans la chaîne.

II. Préparation et purification des substances.

La cyclopentanone, la cyclohexanone, la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, la propione, l'éthylpropylcétone, la butyrone sont des produits commerciaux. J'ai purifié ces substances par des distillations fractionnées répétées dans un appareil de pyrex entièrement rodé.

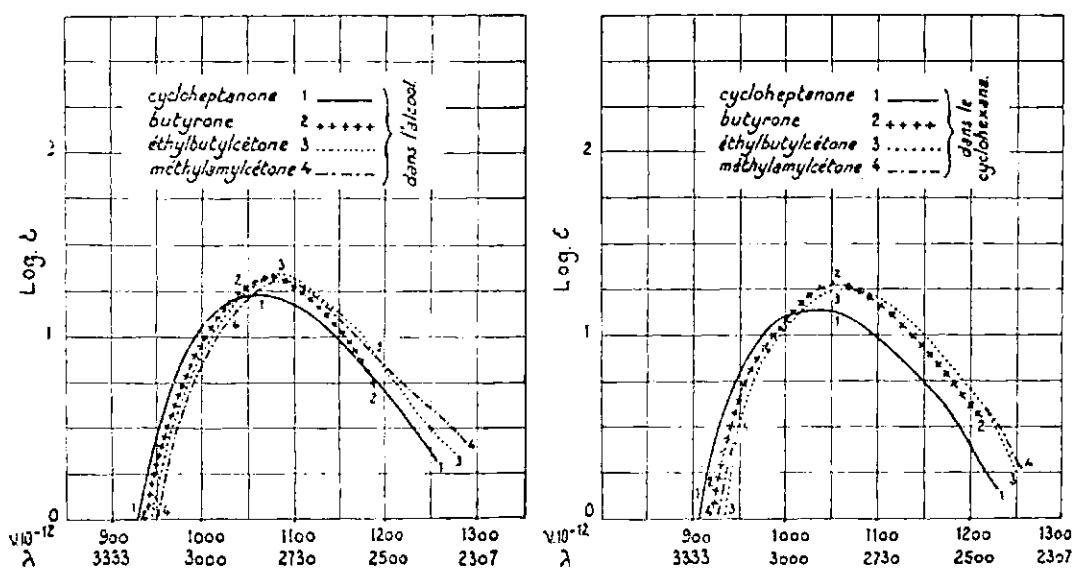


Fig. 4

Méthylbutylcétone Eb. : 126-128°. — Cette substance a été obtenue par saponification du propylacétylacétate d'éthyle par la soude et traitement ultérieur par l'acide sulfurique concentré (12).

Méthyl-n-amylcétone Eb₇₅₀ : 148-151°. — Ce produit a été préparé comme la cétone précédente à partir du butylacétylacétate d'éthyle; après avoir saponifié cet éther acétylacétique on traite par l'acide sulfurique concentré (12).

Ethylbutylcétone Eb. : 142-145°. — Cette cétone a été obtenue par action du bromure d'éthylmagnésium (1 mol. 1/4) sur le valéronitrile (1 mol.). Après quelques heures de chauffage, on décompose sur de la glace chlorhydrique.

Le produit obtenu qui contient à côté de la cétone une certaine quantité d'imine est agité avec de l'acide chlorhydrique, puis laissé en contact plusieurs heures avec cet acide afin de décomposer l'imine.

Le valéronitrile a été préparé en chauffant au bain-marie une solution hydroalcoolique de CNK avec du BrC₄H₉.

Propylbutylcétone Eb. : 162-164°. — Cette cétone a été obtenue, avec un rendement de 35 0/0, comme la précédente en faisant agir le bromure d'éthylmagnésium (1 mol. 1/4) sur le valéronitrile (1 mol.). Le traitement est celui indiqué pour l'éthylbutylcétone.

Cycloheptanone *Eb.*: 177°. — Cette cycloheptanone a été préparée par décomposition par la chaleur du sel de Th de l'acide subérique (13). La cétone obtenue a été purifiée par transformation en semicarbazone (P. F. 163°) et régénération ultérieure de la cétone au moyen de l'acide oxalique.

L'acide subérique (P. F. 126°) a été préparé en chauffant 36 heures à reflux 4 parties d'acide nitrique de poids spécifique 1,35 avec 1 partie de liège (14). Le mélange d'acides subérique, azélaïque et oxalique ainsi obtenu est débarrassé de l'acide oxalique par suite de la plus grande solubilité de ce dernier acide dans l'eau. Ensuite on sépare les acides subérique et azélaïque au moyen de l'éther, solvant dans lequel l'acide azélaïque est plus soluble que l'acide subérique.

Cyclooctanone *Eb.*₁₅: 74-78°. — Cette substance a été obtenue d'une façon analogue à la cycloheptanone par la décomposition par la chaleur du sel de Th de l'acide azélaïque suivant les indications de Ruzicka et Brugger (15). La cétone a été obtenue pure en la régénérant de sa semicarbazone (P. F. 154-155°).

L'acide azélaïque a été préparé suivant Maquenne (16) en saponifiant l'huile de ricin au moyen de potasse alcoolique et en oxydant par le permanganate de potassium l'acide ricinoléique ainsi obtenu. L'acide azélaïque a été purifié par des cristallisations et par transformation en éther éthylique (*Eb.*: 282-284°) et saponification de cet azélaate d'éthyle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M^{me} RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 1, 738.
- (2) KOHLRAUSCH, *Z. Elektrochemie*, 1937, 43, 282, 285, 288, 290; *Ber.*, 1936, 69 B, 729-743.
- (3) M^{me} D. BIQUARD, *C. R.*, 1937, 204, 1721.
- (4) M^{me} D. BIQUARD, *C. R.*, 1939, 208, 1096.
- (5) M^{me} D. BIQUARD, *C. R.*, 1938, 207, 1415.
- (6) M^{me} D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1230.
- (7) M^{me} RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 327.
- (8) FORSTER, SKRAEAL et WAONER, *Z. Elektrochemie*, 1937, 43, 290.
- (9) M^{me} RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie organique de V. Grignard*, t. 2, p. 70, Paris, 1931.
- (10) M^{me} RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie organique de V. Grignard*, t. 2, p. 78, Paris, 1934.
- (11) KOHLRAUSCH et SKRAEAL, *Z. Elektrochemie*, 1937, 43, 282.
- (12) DRAKE et RIEMENSCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 5005.
- Synthèses organiques, p. 343, Paris, 1935.
- (13) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 515.
- (14) MARKOWNIKOFF, *Ber.*, 1893, 26, 3089; *Lieb. Ann.*, 1879, 199, 146.
- (15) RUZICKA et BRUGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 339-354.
- (16) MAQUENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, 21, 1061.

(Laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne.)

N° 95. — Caractérisation de l'azote dans les substances organiques; par M. Marcel DELÉPINE.

(11.2.1940.)

On fait bouillir la substance une minute avec de l'acide sulfurique concentré, puis décolore par quelques cristaux de permanganate de potassium en chauffant à nouveau. Il se forme ainsi assez d'ammoniaque pour qu'on puisse la caractériser dans les corps les plus diversifiés.

Pour caractériser l'azote dans les composés organiques, on conseille comme réaction la pins générale de les chauffer avec un peu de potassium (ou de sodium), d'où formation de cyanure que l'on transforme ensuite en bleu de Prusse, suivant une méthode imaginée par Lassaigne. Cela demande forcément quelques précautions. Dans un grand nombre de cas, on peut se servir simplement de chaux sodée dont la calcination avec la matière azotée libère de l'ammoniaque facile à reconnaître par le bleuissement du papier de tournesol rouge; il y aurait, dit-on, défaillance dans le cas de certains composés, tels que les dérivés nitrés ou nitrosés, les azolques, etc...

Il m'a semblé que pour la recherche qualitative la méthode de Kjeldahl suffirait et que, peut-être, en un temps très court on produirait assez d'ammoniaque pour qu'on pût la caractériser par une méthode convenablement sensible. L'expérience a confirmé cette vue. Comme une minute, temps qui sera préconisé, il reste notablement de matière organique non minéralisée, on achève la destruction par addition de permanganate de potassium solide; on s'étonnera peut-être de l'emploi de cet oxydant violent, en redoutant qu'il ne brûle le peu d'ammoniaque formée, mais cette appréhension sera calmée si on se rappelle que la méthode primitive de Kjeldahl en recommandait précisément l'emploi. Il y a eu de si nombreuses modifications depuis qu'on peut l'oublier.

Quoi qu'il en soit, voici comment, en quelques minutes (cinq au plus), on trouve l'azote d'un composé organique, ce qui est plus long à décrire qu'à faire.

Dans un petit tube d'essai de 12 à 15 cm. de long et de 10 à 15 mm. de large, on introduit quelques milligrammes (1 à 10) de la substance essayée; on y verse 0,3 cm³ d'acide sulfurique concentré et on fait bouillir une minute en agitant bien. Il y a charbonnement plus ou moins intense. On agite le tube quelques secondes à l'air, et, le tenant verticalement, on y fait tomber quelques petits cristaux de permanganate de potassium; on fait bouillir à nouveau; si le liquide n'est pas décoloré (ou presque incolore), on ajoute de nouveaux cristaux et fait bouillir; on recommence, s'il le faut. Pendant que le tube est abandonné au refroidissement que l'on achèvera par arrosage d'eau à l'extérieur, on prépare un cristalliseur, sans bec, où aura lieu le dégagement d'ammoniaque. Ce cristalliseur peut avoir 5 à 6 cent. de large; on y dispose, sur le

bord, un gramme environ de potasse en pastilles avec $1/8$ cm³. d'eau; on agite légèrement sans mouiller tout le fond du vase. On prépare, d'autre part, deux verres de montre plus larges que le cristalliseur et au centre de leur partie convexe, au moyen d'une goutte d'eau, on colle un papier de tournesol bien rouge de 1 centimètre carré environ.

Ceci fait, on ajoute 1 cm³ d'eau pour diluer l'acide sulfurique, dans lequel du sulfate acide de potassium a pu cristalliser; on refroidit quelques instants sous un robinet d'eau; on verse le contenu du tube dans la partie du cristalliseur qui n'est pas mouillée par la potasse. On agite pour mêler le tout; il y a échauffement, parfois même projection. Aussitôt, on recouvre le cristalliseur du verre de montre portant le papier de tournesol. Il bleuit très rapidement s'il y a de l'ammoniaque. Le deuxième verre sert à remplacer le premier pour le cas éventuel de projections de gouttellettes de potasse.

Un tel dispositif que je me rappelle avoir vu enseigner par Berthelot donne facilement le bleuissement du tournesol si, sur quelques pastilles de potasse, on verse deux gouttes d'une solution de chlorure d'ammonium contenant un centième de milligramme d'azote (solution à 0,315 g. de ClNH_4 par litre). Cela indique qu'il suffit que la destruction sulfurique produise quelques centièmes de milligrammes d'azote pour que la recherche réussisse.

J'ai traité de cette façon des corps assez variés :

Chlorhydrate de triméthylamine.
Sulfate de spartéine.
Narcotine.
Benzonitrile.
Pyridine. Bleu de quinoléine.
Antipyrine.
Aldazine de l'aldéhyde $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$.
Trinitrosotriméthylènetriamine.
P.-nitrosophénol.
Trinitrophenol.
Trinitrobenzène.
Nitrates de méthyle et d'éthyle.
Nitrite d'isoamyle.
Aniline quintichlorée.
Sulfate d'hydrazine.

Sulfate de quinine.
Sulfate de strychnine.
Acridine.
Nitrile phénylpropiolique.
Caséine. — Pain.
Ocotétrazone du méthylglyoxal.
Diaoacétate d'éthyle.
Azobenzène.
O.-nitrophénol.
Nitro- et dinitrobenzène.
Chloro- et dichloro-nitrobenzène.
Trinitrocellulose.
Nitrométhane
Diméthylglyoxime, acétoxime.
Chl. d'hydroxylamine.

Dans tous les cas, on a décelé l'ammoniaque, même avec les nitro-, dinitro et dichloro-nitrobenzènes, l'o-nitrophénol, l'aniline perchlorée, bien qu'ils se volatilisent en partie lors du chauffage.

Quelques observations méritent d'être notées; la triméthylamine et la pyridine ne sont détruites qu'en partie et lors de l'action de la potasse, on en reconnaît aisément l'odeur. D'autre part, on voit que les liaisons :

$\text{C} = \text{N} - \text{N} < \text{C}$ (antipyrine);
 $\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C}$ (aldazine);
 $= \text{N} - \text{N}(\text{C}) - \text{N}(\text{C}) - \text{N} =$ (oso-tétrazone);
 $\text{C} - \text{O} - \text{NO}_2$ (esters nitriques);

$\text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C}$ (azobenzène);
 N_2C ou $\text{N} \equiv \text{N} = \text{C} -$ (diaso-acétate d'éthyle);
 $\text{C} - \text{NO}_2$ (corps nitrés);
 $\text{C} - \text{O} - \text{NO}$ (ester nitreux).

donnent suffisamment d'ammoniaque avec l'acide sulfurique bouillant pour qu'on puisse la caractériser.

L'action du permanganate doit être considérée comme déterminant une combustion du carbone attaché à l'azote, de telle sorte que les composés intermédiaires aminés formés sous l'influence de l'acide sulfurique se changent en acide carbonique et ammoniacque.

A titre de complément, on a ajouté dans la liste ci-dessus le sulfate d'hydrazine et le chlorhydrate d'hydroxylamine. Comme ils donnent aisément de l'ammoniacque, on ne trouvera pas étonnant que leurs dérivés organiques en donnent également.

Ce qui m'a le plus surpris, c'est que les esters nitriques y compris le coton-poudre, donnent aussi très facilement de l'ammoniacque; il y a lieu d'admettre que lors de la décomposition à chaud, l'acide azoteux ou les vapeurs nitreuses libérées forment du sulfate de nitrosyle que la matière organique réduit à l'état d'ammoniacque. J'avais examiné ces éthers nitriques pensant rencontrer un échec; l'expérience montre qu'il se produit de l'ammoniacque quand même.

Il y a mieux : en partant d'un nitrate ou d'un nitrite il est aisé de passer en quelques instants à l'ammoniacque. Pour faire l'expérience, on prend 0,3 cm³ d'acide sulfurique comme précédemment, on ajoute une goutte d'alcool éthylique et agite, puis 0,01 g. de nitrite ou de nitrate de potassium. On fait bouillir une minute et continue comme plus haut. On constate une formation abondante d'ammoniacque. Il est évident que ce cas se ramène à celui des esters nitriques ou nitreux, mais l'expérience seule pouvait décider s'ils se formeraient en quantité suffisante pour donner ensuite de l'ammoniacque.

* * *

Ce travail était présenté à la Société, lorsque je fus informé, lors de la séance, que M^{me} Gauduchon-Truchot, dans sa thèse de Docteur de l'Université (Pharmacie, Paris, 1936) avait proposé l'emploi du mélange sulfurique-perchlorique pour le même objet, avec le même succès. Voir aussi : Kahane, action de l'acide perchlorique sur les matières organiques, fasc. 167, des Actualités scientifiques et industrielles, Hermann et C^{ie}, Paris. On ne trouve pas d'indications bibliographiques dans les tables des matières de nos périodiques. Le lecteur a donc à sa disposition deux procédés efficaces entre lesquels il pourra choisir.

N° 96. — Sur la vie moyenne de l'azote obtenu par électrolyse des solutions de N_3Na ; par René AUDUBERT et Charles RACZ.

(13.2.40).

Généralités. — L'énergie mise en jeu au cours des processus chimiques peut, dans de nombreux cas, apparaître sous forme de lumière. A côté de l'oxydation lente du phosphore, qui est sans doute la plus ancienne chimie luminescence observée, on connaît de nombreuses réactions luminescentes, dont certaines (composé

organo-magnésiens par exemple) ont été étudiés au point de vue spectral. Mais toutes les émissions sont en général situées dans le visible, c'est-à-dire qu'elles mettent en jeu un quantum d'énergie qui n'est pas disproportionné avec le bilan thermique de la réaction. Ces émissions classiques sont, en outre, décelables par les moyens ordinaires : plaque photographique, cellule photoélectrique normale.

L'emploi des dispositifs de haute sensibilité (1), tels ceux qui ont été réalisés dans mon Laboratoire avec des compteurs photoélectriques, révèle qu'un très grand nombre de réactions les plus banales même, comme la neutralisation d'un acide fort par une base forte s'accompagne d'une émission de rayonnement ultra-violet dans un domaine allant au moins jusqu'à 2000 Å, mais avec des intensités incomparablement plus petites que celle des luminiscences connues. C'est la raison pour laquelle les moyens habituels sont impuissants à déceler ces phénomènes.

Le caractère essentiel des microluminiscences ainsi découvertes, est de mettre en jeu un quantum d'énergie considérable. Dans certains cas, en effet, la connaissance de la région spectrale a permis de déterminer que le quantum correspondait à 150.000 à 160.000 cal. mol. g. Les valeurs élevées de ces énergies soulèvent au point de vue de la mécanique chimique des difficultés : c'est pourquoi ces nouveaux phénomènes présentent de l'intérêt pour la connaissance du mécanisme intime de la réaction chimique.

En étudiant par ce nouveau moyen d'exploration les réactions, il nous a été ainsi possible, dans certains cas, de préciser les processus intermédiaires dont l'ensemble constitue la réaction chimique.

Parmi toutes les réactions étudiées, celles dont l'intensité d'émission est assez grande pour permettre des mesures quantitatives, sont particulièrement intéressantes, il est alors possible en effet de suivre la marche du phénomène en fonction de différents facteurs (temps, température, concentration...) de déterminer les énergies d'activation des réactions photogéniques et parfois même de préciser le spectre d'émission avec un monochromateur. Dans ce cas, la détermination se fait de la manière suivante : la réaction est placée devant la fente d'entrée d'un monochromateur à optique de quartz, un photocompteur sensible étant disposé devant la fente de sortie. A partir des résultats obtenus, et de la courbe de sensibilité spectrale du compteur, on obtient le spectre de l'émission.

Radiochimie des azotures. — Existence de l'azote activé électroniquement.

La thermolyse lente dans l'azote ou dans le vide de N_3Na , N_3K , $(N_3)_2Ca$, $(N_3)_2Ba$, N_3Ag , $(N_3)_2Pb$, N_3Tl , N_3Hg , $(N_3)_3Fe$... s'accompagne d'une émission ultra-violette (2) dont la variation

(1) R. AUDUBERT, *C. R.*, 1933, 196, 1588 ; *J. Chim. Phys.*, 1936, 33, 507 ; *C. R.*, 1936, 202, 1931 ; *C. R.*, 1936, 202, 1047 ; *C. R.*, 1937, 202, 1504.

(2) R. AUDUBERT et H. MURAOUR, 1937, 204, 431. — R. AUDUBERT, 1937, 204, 1192 ; 1937, 205, 133 ; *C. R.*, 1938, 205, 748 ; *C. R.*, 1938, 206, 1639. — R. AUDUBERT et RALEA, *C. R.*, 1939, 208, 983. — R. AUDUBERT et C. RACZ, *C. R.*, 1939, 208, 1810.

avec la température permet de déterminer les énergies d'activation des processus intermédiaires (3). On trouve ainsi en kg.-calories

$E = 40$ à 46 pour N_3K ; $E = 40$ à 43 pour N_3Ag ; $E = 20$ à 23 pour $(N_3)_2Pb$.

Pour certaines substances on trouve, suivant la température plusieurs énergies d'activation. Par exemple pour N_3Na , $E = 46$ à 50 et $E = 20$ à 22 ; pour N_3Tl , $E = 40$ à 45 et $E = 20$ à 24 ; pour N_3Hg , $E = 20$ à 25 et $E = 42$ à 46 .

Il existe donc pour les différents azotures, 2 types de réactions (4) photogéniques qui peuvent se présenter l'une et l'autre suivant la température dans certains de ces composés. Ces faits conduisent donc à admettre que les processus sont indépendants de la nature du métal associé et qu'ils caractérisent le groupement N_3 .

Les spectres d'émission que l'on obtient pour les différents azotures confirment cette dernière conclusion.

Le tableau suivant donne la position en Å des bandes d'émission observées pour un certain nombre de ces corps avec l'erreur moyen de la position du maximum :

N_3Ag	—	2150 ± 25	2300 ± 35	2400 ± 40	—	—
N_3Na	1975 ± 25	2150 ± 25	2300 ± 35	2400 ± 40	—	—
N_3Tl	2040 ± 30	2140 ± 25	2280 ± 35	2390 ± 40	2500 ± 40	$2650 ?$
N_3Hg	1939 ± 23	2100 ± 28	2290 ± 20	2475 ± 36	—	2620 ± 24

D'un autre côté, l'électrolyse de solutions aqueuses de N_3Na , N_3K , N_3H donne lieu anodiquement à une émission décelable non seulement au-dessus de l'anode mais encore dans une direction tangentielle à celle-ci, ce qui semble montrer que l'origine de l'émission serait dans la phase gazeuse. Le spectre du rayonnement émis est constitué par les bandes suivantes :

N_3Na	1990 ± 25	2130 ± 25	2270 ± 35	2425 ± 35	2550 ± 40
N_3H	1950 ± 25	2140 ± 25	2300 ± 35	2450 ± 35	2600 ± 40

Il est facile de voir que ces différents spectres aux erreurs d'expériences près, sont identiques et indépendants du cation associé.

D'un autre côté, si l'on examine le spectre électronique de la molécule d'azote, on trouve des états d'excitation qui peuvent rendre compte d'une manière satisfaisante des bandes d'émission observées expérimentalement :

$$(2009 \text{ Å}, 2113 \text{ Å}, 2255 \text{ Å}, 2373 \text{ Å}, 2549 \text{ Å}, 2720 \text{ Å}).$$

Sans entrer dans le détail des mécanismes possibles de la thermolyse et de l'électrolyse, signalons que le rendement extrêmement petit de l'émission fait songer à l'existence de réactions par chaîne coupées lors de la désactivation des molécules d'azote activées électroniquement :



(3) Tous ces résultats ont été obtenus avec une photocathode de CuI dont le maximum de sensibilité est situé aux environs de 2350 Å .

(4) A une pression d'oxygène assez élevé, on obtient une 3^e énergie d'activation $E = 65$ à 75 (N_3Tl), (N_3)₃Fe, N_3Hg , N_3Na .

Détermination de la vie moyenne de (N_2) ().*

On sait que l'azote est un élément qui se présente parfois sous forme instable à longue vie moyenne. C'est ainsi en particulier que Lord Rayleigh (Strutt), le premier, a montré que le passage de la décharge électrique sous pression réduite dans une atmosphère d'azote normal s'accompagne de la transformation de celui-ci en azote actif caractérisé par des propriétés particulières. Cet azote en se désactivant, émet une luminescence jaune orangée qui disparaît en fonction du temps. La vie moyenne de cet azote varie en fonction de la pression : sous 1 mm. de Hg. elle est de 1 seconde et sous 0,05 mm. elle est de 150 secondes. D'autres formes d'azote actif ont été signalées : Newmann trouve que les rayons α communiquent à l'azote des propriétés différentes de l'azote normal, Usher et Venkastewaren (5) en comparant la force électromotrice d'une électrode de platine saturée d'azote normal dans une solution de N_3Na à la variation de la polarisation anodique dans cette même solution en fonction de la densité du courant, ont admis que l'azote obtenu ainsi électrolytiquement devait se trouver dans un état d'activation.

Cependant Briner et Winckler (6) ont vérifié que l'azote obtenu par électrolyse de solutions aqueuses d'acide azothydrique ou d'azotures alcalins ne s'accompagnait d'aucune luminescence visible caractérisant l'azote de Strutt. Les conclusions de ces différents auteurs sont du reste compatibles, puisque la désactivation est située dans l'ultra-violet et non dans le visible.

Quoiqu'il en soit, cet ensemble de faits suggérait comme possible que l'azote actif obtenu par l'électrolyse de N_3H ou N_3Na et par dissociation thermique des azotures, pouvait se trouver dans un état métastable dont il était intéressant de déterminer la vie moyenne.

En raison des facilités particulières qu'elle offrait, nous avons d'abord songé, pour déceler l'existence d'un état métastable de N_2 à l'électrolyse d'une solution de N_3Na qui donne lieu à une émission d'intensité assez élevée pour se prêter à des déterminations quantitatives.

L'électrolyse (7) est effectuée au moyen d'un contact tournant qui ouvre et ferme le circuit périodiquement. Entre la cellule située au-dessus de l'anode se trouve disposé un secteur à diaphragme entraîné par le même axe que l'interrupteur rotatif et qui, 2 fois par tour, démasque synchroniquement le compte-photon avec un retard sur l'interruption du courant de l'électrolyse.

Dans ces conditions, en faisant tourner le dispositif, si la désactivation est instantanée, en régime stationnaire, la cellule ne doit

(5) USHER et VENKASTEWAREN, *J. Chem. Soc.*, 1919, 115, 613.

(6) BRINER et WINCKLER, *J. Chim. Phys.*.

(7) Afin d'avoir une émission aussi grande que possible, l'anode était constituée par une toile de platine placée horizontalement aussi près que possible de la surface à cause de l'absorption énorme des solutions de N_3Na .

décélérer aucun rayonnement. Or, on observe au contraire une émission qui est fonction de la vitesse de rotation et de l'angle de décalage.

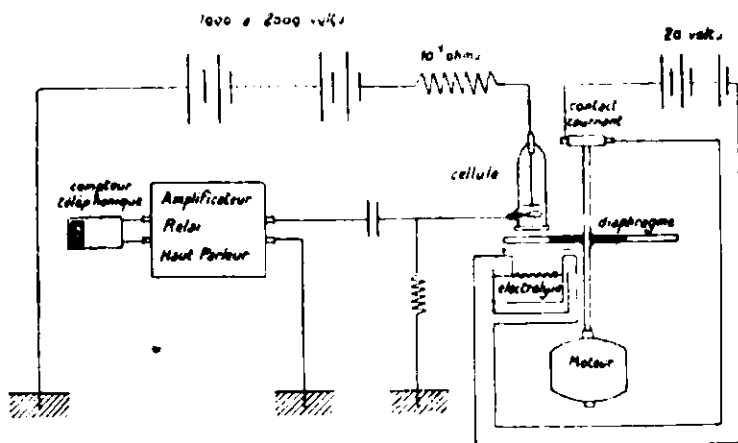


Fig. 1

Par ailleurs, nous nous sommes assurés par des enregistrements du courant à l'oscillographe cathodique, que cet effet ne pouvait être attribué à un étalement du courant d'ouverture. L'oscillogramme donné ici à titre d'indication montre bien, comme on pouvait du reste le prévoir à partir des constantes électriques du circuit, que la rupture est trop brusque pour rendre compte du rayonnement observé.



Fig. 2

La persistance de la luminosité ultra-violet après ouverture du courant d'électrolyse est donc la preuve de l'existence d'un état métastable du système émetteur, et il est logique d'attribuer cette propriété à l'azote activé électroniquement, dont nous avons vu que la désactivation rend compte du spectre d'émission de la réaction photogénique.

Si l'on désigne par τ la vie moyenne de $(N_2)^*$, par n_0 et n les nombres de molécules activées à l'instant zéro et à l'instant t , on a :

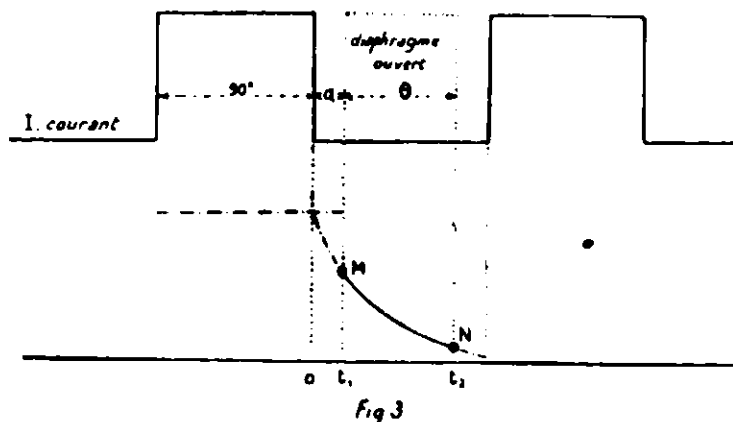
$$(1) \quad n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Pour plus de clarté, considérons le diaphragme représentatif du fonctionnement du dispositif.

La courbe supérieure représente la variation du courant en fonction du temps, la courbe inférieure se rapporte à la variation du nombre de molécules activées en fonction du temps, la portion en traits pleins M. N. correspond aux molécules activées dont l'émission par désactivation est décelable au photocompteur.

Pendant l'électrolyse il y a équilibre entre la natalité et la mortalité des molécules actives.

Par suite, l'émission J , mesurée en courant continu est donnée par $J = \Delta N_0 = \frac{n_0}{\tau}$, où ΔN_0 désigne l'accroissement du nombre des décharges du compteur photoélectrique dans ces conditions pendant l'unité de temps.



Considérons maintenant le fonctionnement en électrolyse intermittente, avec 2 interruptions par tour et un diaphragme circulaire comportant deux ouvertures, l'intensité de l'émission pour chaque tour correspond à la désactivation dans l'intervalle de temps $t_2 - t_1$ en prenant pour origine des temps l'instant de l'ouverture du courant, on a donc, en tenant compte de (1) et en désignant par ΔN l'augmentation du nombre des décharges du compteur pendant l'unité de temps

$$(2) \quad \Delta N = 2\nu n_0 \left(e^{-\frac{t_1}{\tau}} - e^{-\frac{t_2}{\tau}} \right)$$

et en tenant compte de (2)

$$(3) \quad \frac{\Delta N}{\Delta N_0} = 2\nu\tau \left(e^{-\frac{t_1}{\tau}} - e^{-\frac{t_2}{\tau}} \right)$$

D'autre part, en exprimant t_1 et t_2 en fonction de l'angle de décalage α et de l'ouverture du diaphragme θ ,

$$t_1 = \frac{\alpha}{2\pi\nu} \quad t_2 = \frac{\alpha + \theta}{2\pi\nu}$$

On a enfin :

$$(4) \quad \frac{\Delta N}{\Delta N_0} = 2\nu\tau \left[e^{-\frac{\alpha}{2\pi\nu\tau}} - e^{-\frac{\alpha + \theta}{2\pi\nu\tau}} \right]$$

Cette relation permet de déterminer τ en fonction des valeurs expérimentales de $\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$

En effet posons $y = \frac{\Delta N}{\Delta N_0}$ $x = \nu\tau$

on a :

$$(5) \quad y = 2x \left[e^{-\frac{\alpha}{2\pi x}} - e^{-\frac{\alpha + \theta}{2\pi x}} \right]$$

Pour déterminer τ à partir de cette relation, on construit des abaques représentant la variation de y en fonction de valeurs arbitraires données à x . A partir des valeurs expérimentales de $\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$ et de v on cherche celle des courbes pour laquelle la valeur calculée de τ est constante dans toute l'étendue du domaine étudié. On obtient ainsi du même coup la valeur de α dont la détermination expérimentale est fort incertaine.

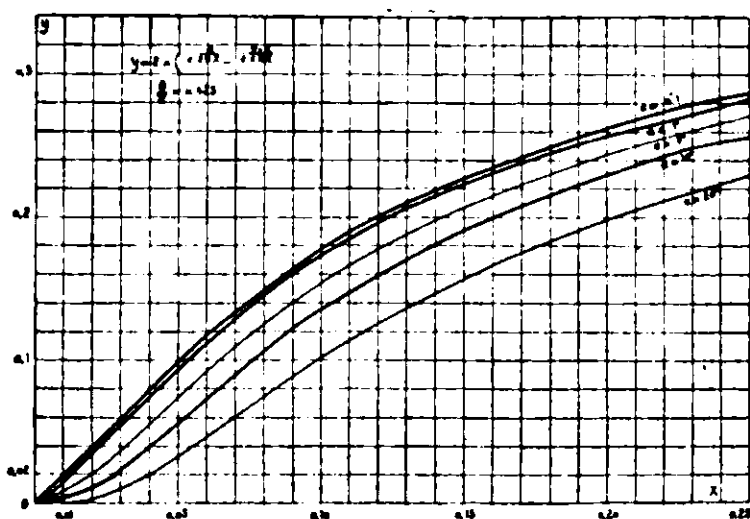


Fig. 3.

Le tableau suivant contient les résultats de 7 expériences correspondant à des conditions d'électrolyse différentes d'une solution 0,5 N de N_3Na .

Expérience	Tension	Intensité	τ	α	$\theta = 76^\circ 30'$
1	20 volts.	1 amp.	$2,50 \times 10^{-3}$ sec.	0,1°	
2	10 —	0,5 —	3,05 —	5°	
3	10 —	0,5 —	2,68 —	0,5°	
4	20 —	1,2 —	2,33 —	10°	
5	12 —	0,6 —	3,13 —	20°	
6	22 —	1,5 —	1,67 —	1°	
7	20 —	0,8 —	2,05 —	0,1°	

La moyenne de ces résultats est $\tau = 2,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ second.

CONCLUSION:

Ces faits permettent donc d'admettre que lors de la décomposition électrolytique de solution d'azoture de sodium, l'azote formé anodiquement, doit avant de devenir de l'azote normal, passer par un état intermédiaire dont la vue moyenne serait environ $2,5 \cdot 10^{-3}$ second.

Conformément aux conclusions fournies par l'étude spectrale des émissions U.-V. présentées par les azotures et l'acide azotbydrique au cours de leurs transformations, cette forme métastable serait la molécule d'azote activée électroniquement, cet azote étant différent

de l'azote de Strutt dont il n'a ni la vie moyenne ni le spectre de luminescence.

Il serait intéressant d'effectuer des déterminations de vie moyenne sur les produits photogéniques des transformations thermiques des azotures, la réalisation pratique en serait délicate, mais il est probable qu'elles conduiraient à des vies moyennes de valeurs voisines de celles obtenues dans le cas de l'électrolyse.

La cinétique, principalement dans ces dernières années, s'est attachée à analyser les diverses étapes de l'acte chimique, malheureusement entre les hypothèses capables d'interpréter les données expérimentales, le choix est difficile ainsi qu'en témoignent les discussions passionnées soulevées par certains problèmes. A côté des méthodes de recoupement déjà utilisées (spectre d'absorption, spectre de fluorescence, spectre de Raman, dispersion des ultra-sons), l'analyse par les compteurs photoélectriques du rayonnement ultra-violet émis par beaucoup de réactions, fournira, comme on peut le voir par l'exemple présenté, un nouveau moyen de pénétrer le mécanisme intime des processus chimiques.

**N° 97. — Mélanges liquides séparés en deux couches
et opalescence critique ;**

par P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUEREZ.

(27.2.40).

Les auteurs établissent expérimentalement que l'opalescence critique des mélanges liquides dépend étroitement de l'écart des indices de réfraction des constituants. L'opalescence, non observable lorsque cet état est faible, augmente en intensité et en étendue avec l'accroissement de cet écart.

Un phénomène très général que l'on perçoit fréquemment chez les mélanges liquides binaires ou ternaires, dans la zone homogène, au voisinage de la courbe de trouble et, avec plus de netteté encore, près du point critique, est celui de *l'opalescence critique*. L'observation visuelle directe en est aisée et est bien connue des expérimentateurs qui effectuent des déterminations de points de trouble. Ces mélanges, parfaitement transparents lorsqu'on les examine par transmission, montrent, par réflexion, une teinte opaline généralement bleutée ou verdâtre. Un examen au nicol des radiations lumineuses ainsi diffusées révèle qu'elles sont polarisées comme le sont celles émises dans les mêmes conditions par les solutions colloïdales. Cette « opalescence » de mélanges homogènes ne se manifeste que dans le voisinage de la courbe de démixtion. Son intensité varie avec la concentration des mélanges et semble présenter un maximum à proximité immédiate du point critique. Elle dépend beaucoup de la nature des constituants et peut parfois devenir assez importante pour gêner l'observation de la séparation en deux couches,

signalée par un trouble laiteux qui se différencie habituellement avec une grande netteté de l'opalescence elle-même.

La théorie de l'opalescence critique des mélanges a été l'objet des préoccupations de nombreux savants (Donnan, Ostwald, Smoluchowsky, Friedländer, Lehman, etc.). Leurs points de vue et conclusions sont assez sensiblement divergents. En outre, aucun d'eux ne semble avoir abordé, ni par conséquent résolu, un point particulièrement intéressant de la question de l'opalescence critique : Pourquoi certains mélanges, binaires ou ternaires, ne révèlent-ils dans la région critique aucune espèce d'opalescence ? Pourquoi d'autres mélanges, au contraire, montrent-ils dans les mêmes conditions, une opalescence considérable ? Nous pensons donner sur ce point, dans le présent exposé, une solution satisfaisante, appuyée directement par l'expérience et cadrant bien avec les hypothèses généralement admises sur la constitution des solutions opalescentes.

Il n'est pas douteux que, pour les mélanges partiellement miscibles, le cas de beaucoup le plus fréquemment observé est celui d'une opalescence ou forte ou, tout au moins, aisément perceptible. Le cas de l'absence totale d'opalescence est infiniment plus rare et n'est signalé que tout à fait accidentellement, sinon totalement passé sous silence ou même ignoré, dans la littérature. Ce dernier cas, relativement rare à la vérité, est pourtant aisément observable comme nous le montrerons plus loin par de nombreux exemples.

Au cours de nos recherches sur la séparation en deux couches, nous avons en effet été amenés à étudier systématiquement (1) pour de nombreux systèmes ternaires hétérogènes, les variations en fonction de la concentration et de la température de plusieurs propriétés physiques telles que la *densité*, l'*indice de réfraction*, la *tension superficielle* et la *viscosité*. Cette étude nous a conduit à reconnaître le fait suivant, appuyé par d'abondants documents expérimentaux, qui met en évidence une intéressante relation entre l'indice de réfraction et l'opalescence critique :

Les systèmes ternaires composés de trois constituants liquides doués d'indices de réfraction très voisins ne montrent pas le phénomène de l'opalescence critique. Si les indices de ces constituants présentent un léger écart, l'opalescence se manifeste avec une faible intensité dans une zone très étroite et très voisine du point critique. Si les écarts d'indices deviennent notables, la zone d'opalescence s'élargit et surtout s'étend de plus en plus le long de la courbe de trouble. En outre l'intensité de l'opalescence augmente dans le même sens que l'écart des indices.

Pour parvenir à ces conclusions, nous avons effectué toute une série d'essais qui ont roulé sur une cinquantaine de systèmes ternaires partiellement miscibles. Parmi ceux-ci, ce sont naturellement les systèmes où se manifeste l'opalescence critique qui sont de beaucoup les plus nombreux, puisque ce sont aussi ceux dont les

(1) P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUERET, X^e Congrès International de Chimie, Rome, 1938, p. 357 et *Bull. Soc. Chim.* (en cours de parution) J. QUIQUERET, Thèses, Paris, 1938, Brinkmann impr., Mulhouse.

constituants présentent les plus grands écarts d'indice, condition évidemment aisée à satisfaire.

Nous avons pu cependant, en nous basant sur le principe des indices que nous venons d'énoncer, parvenir à réaliser une quinzaine de ternaires *sans opalescence* dont la plupart figurent dans le tableau I. Pour chaque ternaire étudié, on déterminait tout d'abord la totalité ou la plus grande partie de la courbe de démixture par la méthode des points de trouble, au thermostat réglé à 25°. On préparait ensuite un certain nombre de mélanges homogènes très proches de la courbe de trouble, au voisinage immédiat du point critique. On abaissait lentement la température et l'examen très attentif du mélange homogène permettait de se rendre compte avec certitude si la démixture était, ou non, précédée de l'apparition d'opalescence.

Le tableau I renferme quelques données relatives à une partie des systèmes *ternaires* étudiés. Pour chaque constituant est mentionné son indice de réfraction à 15° (radiation de $\lambda = 5876 \text{ \AA}$). Une colonne indique les différences d'indices des composés constituant chaque ternaire. Une dernière colonne renferme les résultats d'observation de l'opalescence.

Nous avons également effectué une étude toute semblable sur quatre systèmes *binaires* à miscibilité limitée. Ce sont les résultats obtenus qui figurent dans le tableau II.

Il résulte de l'ensemble de ces données que, lorsque l'écart des indices des constituants est de l'ordre de deux ou trois unités de la seconde décimale, l'opalescence critique apparaît à l'observateur comme *rigoureusement nulle*. Lorsque cet écart dépasse quatre unités de la seconde décimale, l'opalescence commence à se manifester dans une zone très étroite de concentration, au voisinage immédiat du point critique et gagne ensuite en intensité et en étendue avec l'accroissement de cet écart. Elle finit même, pour des écarts d'indices considérables, par border la courbe de démixture dans la totalité de son étendue. Tel est, par exemple, le cas du ternaire *eau-alcool éthylique-sulfure de carbone* chez lequel l'opalescence peut être observée dans une portion considérable de la zone homogène. C'est d'ailleurs sur ce ternaire que l'opalescence critique a été signalée pour la première fois par Guthrie.

Il aurait été intéressant d'expérimenter sur des ternaires à constituants dotés tous trois d'indices de réfraction élevés, de l'ordre de 1,50 par exemple. Malheureusement, nous n'avons pu trouver dans la littérature ni réaliser nous-même de ternaires partiellement miscibles répondant à cette condition.

Il convient de rappeler ici que l'opalescence critique se manifeste également à des températures légèrement supérieures à celle du point critique *θ d'un corps pur*. Si, dans ce dernier cas, on abaisse en effet progressivement de $\theta + \epsilon$ à θ la température du fluide en expérience, on observe, en général, l'apparition d'une sorte de brouillard qui précède la séparation en deux phases : l'une liquide, l'autre vapeur. Notre principe des différences d'indices permet également l'interprétation du phénomène, liquide et vapeur possédant à quelques degrés au-dessous du point critique des indices de

réfraction sensiblement différents, et aucune distinction de principe ne pouvant être invoquée à cet égard entre un système binaire séparé en deux couches liquides et un système à un seul constituant comportant une phase gazeuse et une phase liquide. Dans ce dernier cas, à la température critique et légèrement au-dessus, la phase liquide apparaît sous la forme d'un brouillard de fines gouttelettes dispersées dans la phase gazeuse d'indice différent, ce qui explique l'opalescence observée.

Fonction chimique et opalescence critique.

An cours de nos recherches sur les systèmes ternaires hétérogènes *sans opalescence*, nous avons été amenés, avant de reconnaître l'influence des indices de réfraction, à envisager diverses hypothèses, et nous nous sommes demandés, en particulier, si l'absence d'opalescence n'était pas en liaison soit avec la présence d'un constituant déterminé, soit avec celle d'une fonction chimique qui puisse la provoquer.

Sans entrer dans le détail de nos recherches, il suffit d'examiner de près le tableau I (qui ne contient d'ailleurs qu'une partie de nos résultats) pour se rendre compte que ces deux hypothèses ne peuvent être retenues lorsqu'on les contrôle par les faits.

TABLEAU I.

CONSTITUANTS — Indices à 15° ($\lambda = 5876 \text{ \AA}$)			Ecarts d'In- dices	Opalescence
Eau 1,3334	Alcool éthylique 1,3638	n-Pentane.....	1,3605 0,0304	nulle
—	—	Bther de Pétrole.....	1,3680 0,0346	nulle
—	—	n-Hexane.....	1,3779 0,0445	très faible
—	—	Pétrole léger.....	1,4060 0,0726	très nette
—	—	Benzène.....	1,5044 0,1710	forte
—	—	Toluène.....	1,4999 0,1665	forte
—	—	m-Xylène.....	1,4998 0,1664	forte
—	—	Aniline.....	1,5889 0,2555	très forte
—	—	Formiate d'éthyle...	1,3625 0,0291	nulle
—	—	Acétate d'éthyle....	1,3751 0,0417	très faible
—	—	Tétrachl. de Carbone.	1,4632 0,1298	forte
—	—	Sulfure de Carbone..	1,6522 0,2988	extrém. forte
—	Alcool méthylique 1,3306	n-Pentane.....	1,3605 0,0271	nulle
—	—	Benzène.....	1,5044 0,1710	forte
—	—	Formiate d'éthyle...	1,3625 0,0291	nulle
—	Oxyde d'éthyle 1,3555	Alcool méthylique...	1,3306 0,0249	nulle
—	—	Alcool éthylique....	1,3638 0,0304	nulle
—	—	Alcool iso-propylique	1,3791 0,0457	très faible
—	—	Alcool n-propylique.	1,3870 0,0536	faible
—	—	Acétone.....	1,3617 0,0283	nulle
—	—	Acide formique.....	1,3734 0,0400	nulle
—	—	Acide acétique.....	1,3739 0,0405	nulle
—	Oxyde de butyle 1,3990	Alcool éthylique....	1,3638 0,0656	nette
—	Acétone 1,3617	n-Pentane.....	1,3605 0,0283	nulle
—	Acide formique 1,3724	Oxyde d'éthyle....	1,3555 0,0400	nulle
—	Acide acétique 1,3739	Oxyde d'éthyle....	1,3555 0,0405	nulle
—	—	Benzène.....	1,5044 0,1710	forte
—	—	Toluène.....	1,4999 0,1665	forte
Anhyd. acétique 1,3923	n-Hexane 1,3779	Acétone.....	1,3617 0,0306	nulle
—	Pétrole léger 1,4060	Acétone.....	1,3617 0,0443	nulle

TABLEAU II.

SYSTÈMES		t° Crit.	Ecart d'indices	Opalescence
Nitrobenzène 1,5518	n-Hexane 1,3779	20°2	0,1709	très forte
Aniline 1,5889	Cyclohexane 1,4289	30°05	0,1600	très forte
Alcool méthylique 1,3306	n-Pentane 1,3605	14°5	0,0299	très faible
Anhyd. acétique 1,3923	Pétrole léger 1,4060	54°	0,0137	nulle

La *non-influence d'un constituant* est presque immédiatement évidente. Il n'est pas, en effet, un seul des constituants de nos ternaires sans opalescence dont la présence puisse être considérée comme nécessaire, puisque d'autres ternaires sans opalescence ont pu être réalisés en l'absence de ce constituant et que, par ailleurs, la modification d'un des deux autres constituants permet, en sa présence, d'obtenir un ternaire opalescent. C'est ainsi, par exemple, que l'alcool éthylique, qui permet d'obtenir de nombreux ternaires sans opalescence (avec l'eau et l'éther entre autres), peut parfaitement être remplacé par l'acétone qui donnerait également un ternaire sans opalescence; alors que, en présence d'alcool et d'eau, la substitution à l'éther de tétrachlorure de carbone, de sulfure de carbone ou d'aniline, composerait un ternaire doué d'une opalescence considérable. La non-influence du rôle particulier d'un constituant est par là même démontrée.

La *non-influence de la fonction chimique* peut être mise en évidence d'une façon toute semblable. Considérant les ternaires *eau-éther-alcools normaux*, on constatera que l'opalescence, nulle pour les mélanges où figurent les premiers termes méthylique et éthylique, se révèle dans le système *eau-éther-alcool n-propylique* et s'accroît avec les termes supérieurs de la série. D'autre part, si nous remplaçons l'éther éthylique par l'oxyde de butyle, nous observons une opalescence nette dans le système *eau-oxyde de butyle-alcool éthylique*. Ce ne sont donc ni la fonction alcool primaire, ni la fonction éther-oxyde qui provoquent la disparition de l'opalescence.

De nombreux exemples confirment cette non-influence de la fonction chimique. Lorsque, par exemple, nous remplaçons dans le système sans opalescence : *eau-acétate de méthyle-alcool éthylique* l'ester par l'acétate d'éthyle, l'opalescence se manifeste. Là encore la fonction *ester* ne joue pas de rôle actif vis-à-vis de l'opalescence.

L'examen détaillé de cinquante ternaires nous permet de conclure que ce ne sont ni la présence de tel ou tel constituant, ni la fonction chimique qui motivent l'apparition ou la disparition de l'opalescence critique. En revanche, nous avons pu, à priori, en nous appuyant sur le principe des indices, prévoir un certain nombre de ternaires comme totalement dépourvus de toute opalescence, ce que l'expérience a régulièrement confirmé dans chaque cas, sans aucune exception. En outre, conformément à ce même principe, plus les indices des constituants sont différents, plus l'opalescence critique est intense et s'étend sur une zone plus large de l'isotherme de trouble.

Extension du principe des indices.

Nous avons montré précédemment que, dans un système binaire ou ternaire, il suffisait que les indices de réfraction des constituants ne présentent entre eux qu'un faible écart (quelques unités de la 2^e décimale) pour que ne se manifeste pas le phénomène de l'opalescence critique.

Cette condition n'est toutefois pas nécessaire. Il existe en effet des ternaires composés de trois constituants doués d'indices de réfraction présentant entre eux des écarts beaucoup plus considérables qui ne montrent pas d'opalescence.

Tels sont les deux systèmes :

Eau (1,3334) ; Chloroforme (1,4601) ; Acétone (1,3617)

Eau (1,3334) ; Cyclohexane (1,4289) ; Acétone (1,3617)

qui ne révèlent pas d'opalescence critique, bien que les écarts d'indices atteignent 12 unités de la seconde décimale. Loin de faire échec au principe des indices, ces deux exemples le confirment et même le généralisent. L'étude des indices de réfraction le long de la courbe de démixtion montre, en effet, que loin du point critique, les indices de deux points conjugués sont déjà extrêmement voisins, bien que ceux des constituants soient assez écartés. Ceci tient au fait que le coefficient de partage de l'acétone entre l'eau et le chloroforme est tel qu'elle se distribue de préférence dans la couche qui possède initialement le plus fort indice. Il en résulte une diminution très rapide de l'indice de la couche riche en chloroforme, d'où un affaiblissement rapide de l'écart entre les indices des deux couches. Ces exemples nous permettent de généraliser le principe des indices en l'énonçant sous une forme légèrement différente :

Les mélanges liquides hétérogènes ne présentent pas d'opalescence dans la région critique quand les deux couches, considérées même loin du point critique, ont des indices très voisins. Les systèmes pour lesquels les indices de trois constituants sont peu différents remplissent tout naturellement, pour ainsi dire par construction, cette condition de posséder des couches conjuguées douées d'indices très voisins. Il ne représentent donc, en somme, que des cas particuliers d'un principe beaucoup plus général.

Nous formulerons donc le principe comme il suit :

Le phénomène de l'opalescence critique est en relation étroite avec les indices de réfraction des constituants. Dans tous les mélanges où l'écart maximum entre les indices des constituants est faible (moins de quatre unités de la seconde décimale) l'opalescence est absolument inexistante. Elle peut également faire défaut pour des écarts encore plus importants des indices des constituants, à condition que le coefficient de partage soit tel que, même loin du point critique, les indices de réfraction des couches conjuguées soient extrêmement voisins.

Caractère de l'opalescence critique.

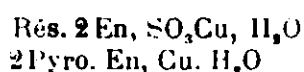
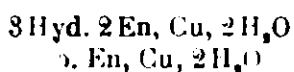
La relation que nous venons de signaler entre les indices de réfraction des couches conjuguées et l'opalescence critique s'accommode bien de la théorie qui identifie les mélanges opalescents à une émulsion colloïdale de sphérules infiniment petits. On conçoit en effet qu'un semblable système hétérogène, à haut degré de dispersion, puisse paraître optiquement homogène si les particules dispersées ont même indice que le milieu de dispersion. Il convient d'ailleurs de remarquer que cette homogénéité optique ne fait pas disparaître l'hétérogénéité de fait du système, hétérogénéité qui peut encore être mise en évidence par l'étude des variations d'autres propriétés physiques telles que la viscosité, en particulier. On sait en effet (et nous en donnerons dans un autre mémoire une étude expérimentale détaillée) que le passage dans la zone homogène voisine de la région critique est accompagné d'une élévation anormale de la viscosité. L'examen, à ce point de vue, de nombreux systèmes hétérogènes nous a permis de reconnaître expérimentalement que cette augmentation de viscosité attribuable, selon les hypothèses les plus généralement admises, à l'existence d'une solution colloïdale peut encore subsister dans des ternaires *sans opalescence* et accuse par là même l'hétérogénéité de ces systèmes. L'opalescence critique ne serait donc, selon nous, que la manifestation visuelle, donc à détection peu sensible, d'un phénomène beaucoup plus général, décelable par d'autres procédés physiques de sensibilité supérieure et qui consisterait en l'existence d'une émulsion colloïdale dans la région homogène voisine du point critique de dissolution. Pour que cette manifestation visuelle soit possible, il est nécessaire que les indices de réfraction des couches soient sensiblement différents. Il en résulte que si l'opalescence ne peut être observée, on ne peut en conclure à la non-existence du système à allure colloïdale.

Laboratoire de chimie-physique
de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

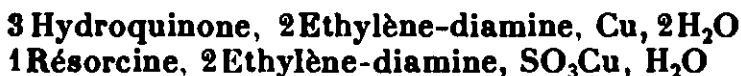
N° 98. — Nouveaux composés d'addition de l'hydroquinone, de la résorcine et de la pyrocatechine, formés en présence de différents sels métalliques et de différentes bases azotées ; par M^{lle} Yvonne GARREAU.

(29.2.1940)

A partir de solutions contenant un diphenol (hydroquinone, résorcine, pyrocatechine), un halogénure, un sulfite ou un sulfate métallique (Ca, Cu, Ni, Co, Zn, Cd) et une base azotée (éthylènediamine, éthanolamine, pyridine), des combinaisons d'addition ont été obtenues, dont les principaux types correspondent à :



Au cours d'un travail concernant les produits d'oxydation de mélanges alcalins de diphénols et de sulfites, en présence d'hydroxydes métalliques (1), j'ai eu l'occasion d'isoler également des composés d'addition, dans la formation desquels aucune oxydation n'intervient, tels que :



De nombreuses combinaisons analogues avaient déjà été préparées à partir de la pyrocatéchine (2), plus généralement à partir de phénols présentant deux groupes OH en ortho, et de toutes sortes d'hydroxydes ou sels métalliques. La plupart sont considérées comme des complexes. C'est ainsi que R. E. Weinland et Edmund Walter (3) écrivent l'une d'elles :



et la nomment dipyrocatéchine-cuprate d'ammonium.

Par contre, les produits d'addition de l'hydroquinone et de la résorcine, en nombre très restreint, se limitaient à quelques combinaisons avec des bases ou des sels alcalins et alcalino-terreux ou bien avec des bases azotées, comme par exemple : (4)



Ceux que j'ai obtenus sont d'un type nouveau, et se distinguent par la présence simultanée d'un métal lourd et d'une base aminée. Leur composition moléculaire, différente de celle que donne la pyrocatéchine, permettrait cependant d'écrire des formules de constitutions complexes voisines.

Il serait donc intéressant de comparer les propriétés de ces groupes de composés, mais auparavant, il m'a semblé indispensable d'étendre mes investigations à de nouveaux sels métalliques et à de nouvelles bases azotées.

Aussi les résultats qui font l'objet de ce mémoire concernent-ils la recherche systématique des composés d'addition formés à partir d'un diphénol (hydroquinone, résorcine, pyrocatéchine); d'un halogénure, d'un sulfite ou d'un sulfate métallique (Cu, Zn, Cd, Ca, Ni, Co) et d'une base organique (éthylène-diamine, éthanolamine, pyridine).

Préparation.

Les concentrations employées pour la préparation des composés formés avec l'éthylène-diamine en présence de sulfites, sont indiquées dans le mémoire déjà cité (1).

Combinaisons de l'éthylène-diamine. — Une solution contenant : éthylène-diamine 3,2 mol.-g.; halogénure métallique 1,2 mol.-g. par litre, et dans laquelle on fait barboter un courant d'azote, est additionnée de 0,9 mol.-g. de diphénol. Après repos de plusieurs heures dans une atmosphère d'azote, les cristaux sont filtrés, lavés et séchés à l'abri de l'air.

Combinaisons de l'éthanolamine et de la pyridine. — Une solution contenant : éthanolamine ou pyridine 6,5 mol.-g. ; sel métallique 0,3 mol.-g. par litre, est additionnée de 0.4 mol.-g. de dlphénol. Cette préparation se fait dans une atmosphère d'azote et les cristaux formés sont traités de la même façon que ci-dessus.

Détails de la technique de préparation en atmosphère d'azote. — Avec les sulfites, il n'avait pas été nécessaire d'opérer sous azote. En effet, il est bien connu que les mélanges alcalins de polyphénols et de sulfites absorbent l'oxygène de l'air beaucoup moins rapidement que ces deux constituants pris isolément ; de plus, la présence de sulfite empêche, dans une certaine mesure, la formation de produits d'oxydation colorés.

Lorsque des halogénures remplacent les sulfites, les mélanges noircissent au contact de l'air avec la plus grande rapidité.

La technique très simple suivante, bien qu'elle ne permette pas de travailler rigoureusement à l'abri de l'oxygène, donne cependant des résultats très satisfaisants : par exemple le composé 3 Hyd, 2 En, Co, 1,5 H₂O, ainsi préparé est rose pâle.

Le mélange des réactifs est effectué dans une fiole conique dans laquelle, avant l'introduction du dlphénol, on fait barboter un courant d'azote, (teneur en oxygène 0,5 0/0). Tout en maintenant le tube abducteur en place, on verse la solution, préparée à part, du dlphénol dans le minimum d'eau, puis rapidement ce tube est retiré, et la fiole conique bien bouchée. On agite violemment ; pendant quelques instants la solution doit rester limpide.

Après repos de plusieurs heures dans l'atmosphère d'azote, les cristaux sont essorés à la trompe sur plaque perforée recouverte de papier durci. Pendant cette opération un aide maintient le plus près possible au dessus de l'entonnoir filtrant, un entonnoir renversé de diamètre un peu plus grand, dont la douille communique avec la bombe d'azote. La filtration étant en général rapide, un courant d'azote suffisamment fort, ne conduit pas à une dépense exagérée de ce gaz. Le précipité est lavé à l'eau sur le filtre, et aussitôt, placé dans un dessiccateur à vide.

Tableau des composés obtenus.

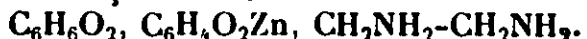
Pour plus de clarté, j'ai réuni l'ensemble des composés que j'ai préparés, en y incluant ceux qui ont déjà fait l'objet d'une publication, mais seules, les combinaisons d'addition non encore décrites le seront en détails plus loin.

Abréviations. — Conformément à une convention généralement adoptée, l'éthylène-diamine sera représentée par En. J'adopterai pour l'éthanol-amine l'abréviation Ethan ; pour la pyridine : Pyrid ; pour l'hydroquinone : Hyd ; pour la pyrocatéchine : Pyro ; pour la résorcine : Rés.

Par la suite, il sera également commode de représenter par : Base, une molécule ou une fraction monobasique de molécule.

D'autre part pour l'écriture rigoureuse de certaines formules, il faudrait prendre soin de retrancher 2 atomes d'hydrogène qui ont

été remplacés par un atome de métal. Par exemple : 2 Pyro, En, Zn, serait écrite de façon exacte :



Hydroquinone

3 Hyd, 2 En, Cu, 2 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Zn, 2 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Cd, 2 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Ca, 1,5 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Ni, 1,5 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Co, 1,5 H₂O
 3 Hyd, 1 En, 4 SO₃Ni, 8 H₂O
 (3 Hyd, 2 En, Zn) + (3 En, ZnI₂) + 5 H₂O

Réorcline

Rés, 3 En, ZnI₂
 Rés, 2 En, SO₃Cu, H₂O
 Rés, 4 Pyrid, SO₃Cu, 3 H₂O

Pyrocatechine

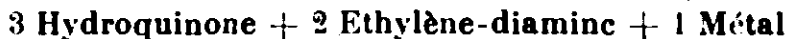
2 Pyro, En, Cu, H₂O
 2 Pyro, En, Zn
 2 Pyro, En, Ni
 2 Pyro, En, Co, 2 H₂O
 (2 Pyro, En, Cd) + (SO₃Cd, En, Pyro)
 2 Pyro, 2 Pyrid, Co, 0,5 H₂O

Pyro, En, Cu, 2 H₂O
 Pyro, 2 Ethan, Cu, 0,5 H₂O
 Pyro, 2 Ethan, Zn, 0,5 H₂O
 Pyro, 2 Ethan, Ni, 0,5 H₂O
 Pyro, 2 Ethan, Co
 Pyro, 2 Ethan, Cd, 1,5 H₂O

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Combinaisons de l'hydroquinone.

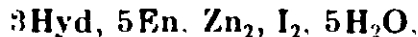
1°) *Ethylène diamine*. — L'hydroquinone donne avec l'éthylène-diamine et les métaux suivants : Cu, Zn, Cd, Ca, Ni, Co, une série remarquable de composés répondant, aux molécules d'eau près, à la formule générale :



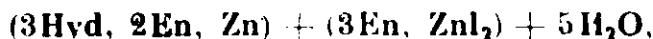
Aux trois premiers métaux correspondent en outre 2 H₂O et aux trois derniers 1,5 H₂O seulement. A ce propos, il faut d'ailleurs remarquer combien il est difficile de trancher avec certitude entre 2 ou 1,5 H₂O pour des substances ne pouvant être recristallisées hors de leurs eaux-mères, et de poids moléculaire élevé.

Toutes ces combinaisons se forment à partir des halogénures des métaux énumérés ci-dessus, y compris NiCl₂, NiBr₂, alors que celle obtenue précédemment à partir du sulfite de nickel contenait SO₃⁻.

Par exception le produit formé avec ZnI₂, correspond à la formule :



qui peut être écrite :



ce qui met en évidence une molécule du type général (3 Hyd, 2 En, Zn) et une molécule d'un sel (3 En, ZnI₂).

2°) *Ethanolamine*. — En présence d'éthanolamine je n'ai pu, dans les conditions indiquées p. 000, isoler aucun produit, que le sel métallique soit un halogénure, un sulfite ou un sulfate.

3°) *Pyridine*. — Les cristaux qui ont pris naissance avec l'hydro-

quinone en présence de SO_4Cu et de pyridine ne contiennent pas de cuivre, mais seulement de la pyridine et de l'hydroquinone, je ne ferai donc que les mentionner.

Aucun précipité n'a pu être séparé en présence d'halogénures. Quant au sulfite, il réduit immédiatement Cu^{++} .

Combinaisons de la résorcine.

1°) *Ethylène-diamine*. — Parmi les halogénures métalliques, seul ZnI_2 donne une combinaison cristallisée en présence de résorcine et d'éthylène-diamine :



dont la composition moléculaire s'écarte de :



que j'avais obtenu précédemment.

2°) *Ethanolamine*. — En présence d'éthanolamine, dans les conditions indiquées p. 000, je n'ai pu, comme dans le cas de l'hydroquinone, isoler aucun produit.

3°) *Pyridine*. — Avec cette troisième base azotée, il ne m'a été possible de séparer qu'un seul composé :



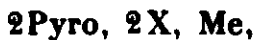
Il doit être rapproché de :



le sulfate remplaçant le sulfite et le nombre d'atomes d'azote restant quatre.

Combinaisons de la pyrocatechine.

1°) *Ethylène-diamine*. — La presque totalité des combinaisons formées avec la pyrocatechine, correspondent à la formule générale :



ou X représente une monobase et Me un métal bivalent ; formule déjà indiquée par G. Spacu et M. Kuras (2), pour les composés qu'ils ont préparés à l'aide de chlorure de zinc ou de cadmium et retrouvée par moi à partir des sulfites (1).

Je dois cependant souligner, que la combinaison contenant du cobalt correspond bien à :



que le sel de cobalt employé soit CoCl_2 ou CoBr_2 , alors que ces derniers auteurs disaient n'avoir rien obtenu de constant avec le cobalt.

Par exception, la combinaison nouvelle que donne CuCl_2 n'est pas du type précédent, elle correspond à la formule :



2°) *Ethanolamine*. — C'est peut-être à toute une série de substances de formule générale :



que doit être rattaché le dernier composé de la pyrocatechine mentionné ci-dessus ; deux molécules d'éthanolamine monobasique y jouant le rôle d'une molécule d'éthylène-diamine bibasique.

CuCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 ; CuBr_2 , ZnBr_2 , NiBr_2 , CoBr_2 ; SO_4Cu , SO_4Ni ont tous donné des combinaisons de ce type aux molécules d'eau près en ce qui concerne le cadmium et le cobalt.

Les sels de calcium et de baryum ne m'ont fourni que des pyrocatechinates de calcium et de baryum.

3°) *Pyridine*. — Avec la pyridine, les produits obtenus sont d'un type connu, déjà mentionné par G. Spacu et M. Kuras en ce qui concerne le nickel, et préparé par eux en utilisant des proportions différentes :



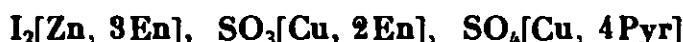
Mais alors que ces auteurs disaient n'avoir rien eu de constant avec le cobalt, le composé qui s'est formé, dans les conditions où j'ai opéré, possède une formule analogue à 0,5 molécule d'eau près, quel que soit l'halogénure utilisé :



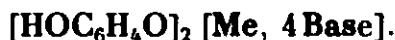
Constitution.

Il paraît simple de considérer les combinaisons de l'hydroquinone et de la résorcine comme des combinaisons d'addition moléculaires.

Celles de la résorcine résulteraient de l'union d'une molécule de résorcine avec une molécule de l'un des sels :



Par analogie, supposant que l'hydroquinone se comporte comme un acide monovalent, les six premiers composés du tableau résulteraient de l'union d'une molécule d'hydroquinone avec une molécule d'un sel hypothétique :



La combinaison de l'hydroquinone contenant ZnI_2 pourrait être considérée comme formée par l'union d'une molécule d'hydroquinone et de deux sels de zinc différents :



Quant à la combinaison contenant SO_3Ni , il semble difficile de la représenter simplement de façon analogue.

En ce qui concerne la pyrocatéchine, pour des raisons d'ailleurs peu convaincantes, G. Spacu et M. Kuras (2) proposent :



Il est possible qu'une étude plus approfondie montre que les dérivés de la pyrocatéchine signalés ici sont des composés d'addition moléculaires.

Par exemple, les six derniers pourraient être considérés comme des sels du diacide pyrocatéchine, de formule générale :



et la plupart des autres comme des combinaisons d'addition moléculaires d'un sel de ce type et de la pyrocatéchine :



Description des composés nouveaux.

3 Hyd, 2 En, Ni, 2 H_2O . Gros prismes monocliniques violacés, un peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool froid, solubles à chaud, mais en se décomposant, insolubles dans l'acétone.

Analyse C 48,50 H 6,86 N 10,14 Ni 10,56 (calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_4\text{Ni}$: C 48,61 H 6,87 N 10,31 Ni 10,80).

3 Hyd, 2 En, Co, 3 H_2O . Cristaux prismatiques roses légèrement translucides, insolubles dans l'eau froide, se décomposant dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 47,69 H 6,87 N 9,72 Co 10,81 (calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_4\text{Co}$: C 47,05 H 6,81 N 9,98 Co 10,40).

3 Hyd, 2 En, Ca, 1,5 H_2O . Prismes incolores solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 51,11 H 7,18 N 10,84 Ca 8,00 (calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4\text{Ca}$: C 51,24 H 6,84 N 10,87 Ca 7,77).

3 Hyd, 5 En, 2 Zn, 2 I, 5 H_2O . Lamelles plates incolores peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 30,83 H 5,63 N 12,60 Zn 11,77 (calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4\text{Zn}_2\text{I}_2$: C 30,47 H 6,02 N 12,60 Zn 11,84).

Bés, 3 En, Zn, I_2 . Gros cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool à 50 0/0, insolubles dans l'acétone.

Analyse C 23,51 H 5,18 N 13,58 Zn 10,52 (calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4\text{ZnI}_2$: C 23,63 H 4,06 N 13,78 Zn 10,72).

2 Pyro, En, Co, 2 H_2O . Prismes rose-pâle insolubles dans l'eau, même chaude, l'alcool et l'acétone.

Analyse C 44,90 H 5,83 N 7,14 Co 15,53 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_4N_2Co$: C 45,04 H 5,93 N 7,50 Co 15,79).

Pyro, En, Cu, $2H_2O$. Lamelles vert pâle solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 35,85 H 6,20 N 10,44 Cu 22,90 Pyrocatechine 40,51 (calculé pour $C_8H_{10}O_4N_2Cu$: C 35,87 H 6,02 N 10,46 Cu 23,73 Pyrocatechine 40,36).

Pyro, 2Ethan, Cu, $0,5H_2O$. Houppes vert-clair, très solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool à 50 0/0 chaud, insolubles dans l'acétone.

Analyse C 39,91 H 6,17 N 9,39 Cu 21,03 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_{4,5}N_2Cu$: C 39,65 H 6,32 N 9,22 Cu 20,99).

Pyro, 2Ethan, Co. Petits cristaux fins rose très pâle, se formant immédiatement, un peu solubles dans l'eau, mais s'y décomposant rapidement, (on les essore sans les laver), très peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'acétone.

Analyse C 41,21 H 6,58 N 9,99 Co 20,51 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_4N_2Co$: C 41,52 H 6,58 N 9,69 Co 20,38).

Pyro, 2Ethan, Cd, $1,5H_2O$. Aiguilles incolores. insolubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone.

Analyse C 32,16 H 5,81 N 7,62 Cd 30,14 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_{3,5}N_2Cd$: C 32,48 H 5,72 N 7,57 Cd 30,40).

Pyro, 2Ethan, Ni, $0,5H_2O$. Petites houppes vertes se déposant après repos de 24 heures à la glacière, insolubles dans l'eau.

Analyse C 40,45 H 6,64 N 10,02 Ni 19,18 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_{4,5}N_2Ni$: C 40,31 H 6,42 N 9,74 Ni 19,69).

Pyro, 2Ethan, Zn, $0,5H_2O$. Houppes incolores, solubles dans l'eau.

Analyse C 39,60 H 6,38 N 8,02 Zn 21,25 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_{4,5}N_2Zn$: C 39,42 H 6,29 N 8,19 Zn 21,45).

SO_4Cu , 4Pyrid, Rés, $3H_2O$. Beaux prismes bleu foncé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, l'acétone et l'éther.

Analyse C 48,97 H 5,03 N 8,70 S 5,27 Cu 9,94 (calculé pour $C_{20}H_{20}O_8N_4SCu$: C 48,78 H 5,03 N 8,75 S 5,01 Cu 9,93).

2Pyro, 2Pyrid, Co, $0,5H_2O$. Prismes courts, solubles dans l'eau, mais s'y décomposent, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 59,76 H 4,67 N 6,49 Co 13,20 (calculé pour $C_{22}H_{22}O_{4,5}N_2Co$: C 59,46 H 4,76 N 6,30 Co 13,19).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Yv. GARREAU, *Ann. Chim.*, [11], 1938, 10, 518 et 552 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1939, 208, 1158.
- (2) G. SPACU et M. KURAS, *J. prakt. Chem.*, 1934, 141, 201.
- (3) R. E. WEINLAND et Edmund WALTER, *Z. anorg. Chem.*, 1923, 126, 149.
- (4) GIBBS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1906, 28, 1403.

(Laboratoire de M. Pierre Glard,
Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris).

N° 99. — Oxydes organiques dissociables : bis(*p*-bromophényl)-9.10-anthracène; par M. Charles DUFRAISSE et M^{me} Jeannette MORGOULIS-MOLHO.

(12.3.1940.)

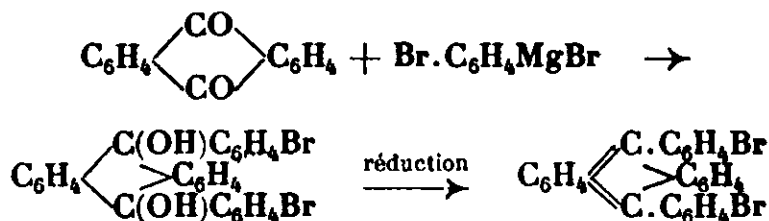
Le photooxyde du bis(*p*-bromophényl)-9.10-anthracène se forme et se dissocie dans les conditions normales des photooxydes anthracénique; le rendement en oxygène libre est légèrement abaissé.

Nous avons étudié le bis(*p*-bromophényl)-9.10-anthracène en vue de rechercher l'influence des bromes en para sur l'oxydabilité rétrogressible de la structure anthracénique. Nous avons aussi en vue, accessoirement, de faire la même étude sur les dérivés éventuellement accessibles par le dimagnésien correspondant : cette deuxième partie du travail, qui n'a pas donné les résultats attendus, fait l'objet de la note qui suit le présent mémoire.

Comme tous les corps à structure anthracénique vraie, étudiés jusqu'ici, le carbure bromé se transforme intégralement en photooxyde par irradiation à l'air de ses solutions étendues. Réciproquement le photooxyde, de même que beaucoup d'autres antérieurement obtenus, se dissocie avant 200° en libérant la molécule d'oxygène absorbée : la seule différence observée est un léger abaissement du rendement en oxygène libéré. La présence de bromes en para sur les aryles en méso n'exerce donc aucune action favorisante sur l'union labile de l'oxygène au carbone. Les pertes semblent dues à la production de *p*-bromophénol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Bis(p-bromophényl)-9.10-anthracène ($C_{26}H_{16}Br_2$) et *diquinol* correspondant ($C_{26}H_{18}O_2Br_2$). L'hydrocarbure bromé a été préparé d'après Ingold et Marshall (1) par l'intermédiaire du diquinol, obtenu lui-même par grignardage de l'antraquinone :



La difficulté principale de la préparation réside dans la formation du diquinol, qui n'est obtenu qu'en faibles rendements, sans doute par la faute de chacune des deux réactions qui lui donnent naissance : la formation du réactif de Grignard et son action sur la quinone.

Voici la technique qui nous a donné les moins mauvais résultats. Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 2,5 g. de magnésium, un cristal d'iode

et une petite quantité d'éther. Après décoloration, on ajoute 30 cm³ d'une solution de 25 g. de *p*-dibromobenzène dans 120 cm³ d'éther anhydre et l'on met l'agitateur en marche. Il ne tarde pas à appa-

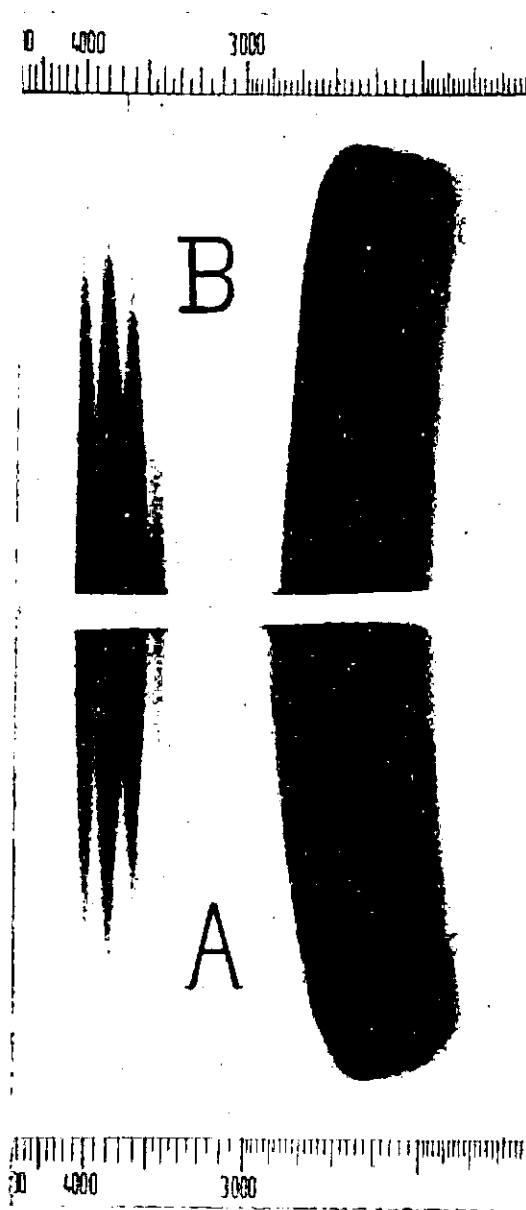


Fig. 1.

Spectres d'absorption par les figures de Hartley corrigées (2) du mésodiphénylanthracène, B, et de son dérivé dibromé, A.

Sommets des bandes : A — 4000 — 3800 — 3595 — 3405 Å
B — 4000 — 3800 — 3595 — 3400 Å

raître un précipité qui se redissout par la suite. On continue alors à verser goutte à goutte le reste de la solution étherée, ce qui demande environ deux heures et demie. Quand la réaction est terminée, on fait tomber dans la liqueur 4,5 g. d'anthraquinone puis 120 cm³ de toluène sec, on retourne le réfrigérant, on chasse l'éther par chauffage au bain d'huile à 110° et l'on maintient cette tempé-

rature pendant deux heures, sans interrompre l'agitation. Après les traitements usuels, on essore pour séparer l'antraquinone en excès, on évapore à sec et reprend par 50 cm³ d'éther; il se dépose des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans le toluène. On obtient ainsi (rendement 10 0/0 par rapport à l'antraquinone) des cristaux incolores de diquinol, fondant instantanément à 292°. Le point de fusion étant assez écarté de 273°-274°, celui du produit de Ingold et Marshall (1), notre produit pourrait être le diastéréoisomère de celui de ces auteurs.

Analyses	Trouvé	C 59,33 et 60,15	H 3,43 et 3,52	Br 30,66
Calculé pour C ₂₆ H ₁₆ O ₂ Br ₂		C 59,77	H 3,47	Br 30,61

La réduction du diquinol en hydrocarbure bromé ne présente aucune difficulté. On l'obtient, comme d'habitude par chauffage avec une solution acétique d'iodure de potassium; le rendement est presque intégral en produit qui, après purification, fond instantanément à 326° (326°-327° d'après Ingold et Marshall, loc. cit.).

Le spectre d'absorption de l'hydrocarbure bromé (A, fig. 1) est fort peu différent de celui de l'hydrocarbure non bromé correspondant (B, fig. 1) : tout au plus a-t-il un très léger déplacement de la forte bande vers le visible. (Voir fig. 1, p. 929).

Photooxyde du bis(p-bromophényl)-9.10-anthracène
(C₂₆H₁₆O₂Br₂).

On expose au grand soleil 0,2 g. d'hydrocarbure bromé en solution dans 100 cm³ de sulfure de carbone récemment rectifié. Après décoloration, obtenue entre 30 et 60 minutes, on concentre et on purifie les cristaux incolores dans le même solvant, rendement de l'ordre de 90 0/0.

Dissociation du photooxyde. — Le photooxyde abandonne son oxygène, sans fondre, vers 190°; il dégage en outre du solvant (CS₂) dans la proportion de un tiers de molécule. Les rendements en oxygène libre atteignent 90 0/0. Il se forme, comme produit accessoire, un peu de p-bromophénol, facilement décelable par son odeur spéciale.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) INGOLD et MARSHALL; *Chem. Soc. London*, 1926, p. 3086.
- (2) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART; *Bull. Soc. Chim.*, (5) 1938, 5, 309.
(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 100. — Note sur les magnésiens à coloration anormale;
par M. Charles DUFRAISSE et M^{me} Jeannette MORGOU-LIS-MOLHO.

(12.3.1940.)

Le bis(p-bromomagnésiumphényl)-9.10-anthracène est incolore, alors que les dimagnésiens analogues, mais en position *dia*, de la série du naphtacène présentent une coloration anormale, intense. Rien, à l'heure actuelle, ne laisse prévoir, ni expliquer, une telle différence.

Le travail précédent (1) avait pour objet principal de préparer les dimagnésiens du *bis(p-bromophényl)-9.10-anthracène*, I, et les composés qui en dérivent. Nous nous proposons, avant tout, d'étudier la coloration des magnésiens.

Antérieurement, en effet, il avait été obtenu [avec M. Drisch (2) et avec M. Velluz (3)] des polymagnésiens naphtacéniques, remarquables par une coloration propre, dont la teinte et surtout l'intensité étaient tout à fait anormales. Ainsi le dimagnésien du dibromotétraphénylnaphtacène (ancien dibromotétraphénylrubène (4)), II, au lieu de conserver la teinte légèrement rosée du corps bromé dont il provient, forme en solution une véritable encre noire, complètement opaque sous une épaisseur inférieure à un millimètre (2). Il en est de même avec le polymagnésien de l'hexabromotétraphénylnaphtacène (3).

En dépit de cette apparence inhabituelle, ces réactifs se comportent normalement, en particulier, sous l'influence de l'anhydride carbonique ils fournissent les acides carboxyliques attendus (2, 3). Le métal occupe donc sa place normale dans la molécule : il en a simplement changé le dispositif chromophorique.

Le changement intervenu est assez difficile à concevoir. C'est pour obtenir de nouvelles indications que nous avons essayé de préparer le dimagnésien, I, de structure un peu différente de celle du magnésien naphtacénique, II, tout en gardant beaucoup d'analogies.

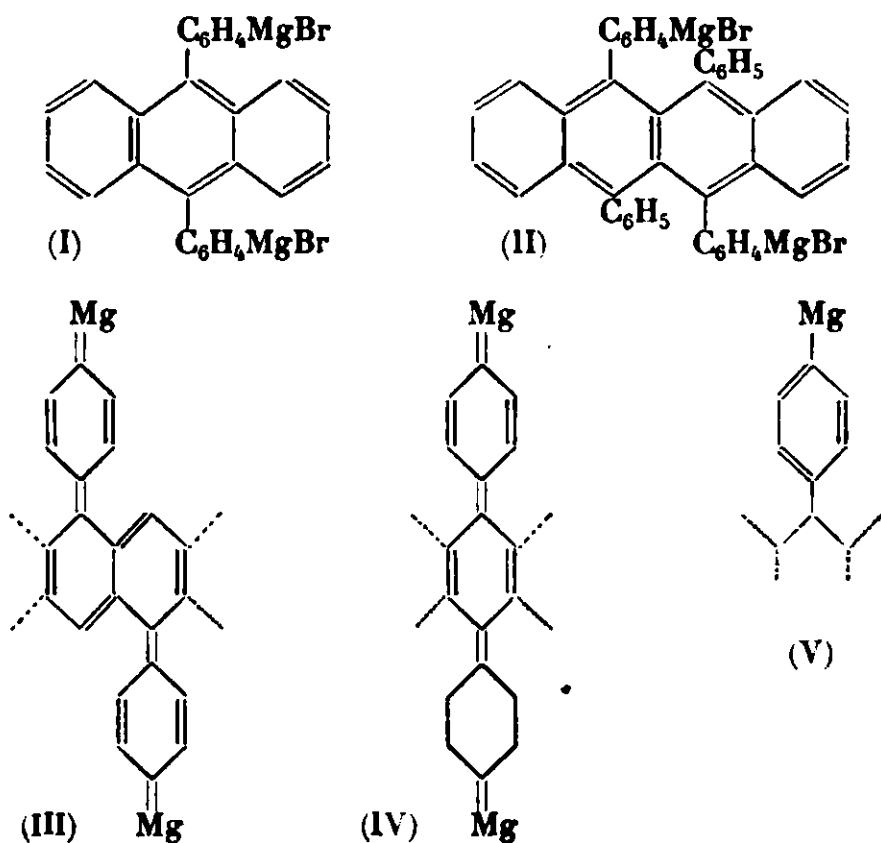
La préparation du réactif est des plus laborieuses, et, dans cette première partie du travail, nous nous sommes contentés de nous assurer qu'il se formait réellement et de constater qu'il était incolore.

Le fait nous suffit pour signaler qu'un aussi petit changement que le passage d'une structure « dia » à une structure « antio » fait disparaître la coloration. Il suffit également à écarter les structures du genre quinonique, III, l'une des hypothèses que nous avons imaginées pour expliquer la coloration : le dimagnésien I devrait prendre la forme colorée IV, avec la même facilité que le dimagnésien II la forme III. Tout au plus devrait-on s'attendre à trouver une teinte moins accentuée avec I qu'avec II.

Selon toute probabilité, les magnésiens colorés doivent plutôt se trouver sous quelque forme radicale, V par exemple. Mais, si l'existence de radicaux libres rend mieux compte de la coloration, elle n'explique pas mieux la différence constatée entre les réactifs I et II. Forme quinonique et forme radicale comportent d'ailleurs l'une et l'autre pour le métal un état inhabituel qui devrait correspondre à certaines propriétés nouvelles du magnésien, le pouvoir réducteur entre autres : nous nous proposons de les rechercher par la suite.

Partie expérimentale. — Le *bis(p-bromophényl)-9.10-anthracène* ne réagit pas directement sur le magnésium dans les conditions ordinaires de formation du réactif de Grignard. Il en était d'ailleurs de même avec le dibromotétraphénylnaphtacène (2). On opère en « entraînant » la réaction par une réaction similaire dans le même milieu : attaque du métal par l'iodure de méthyle ou le bromure d'éthyle.

Dans un ballon muni de l'équipement habituel et traversé par un courant d'azote sec, on introduit 1 g. de magnésium, 0,5 g. d'hydrocarbure bromé, 40 cm³ d'éther anhydre et 0,5 cm³ d'iodure de



méthyle. On agite pendant trois heures environ en laissant tomber goutte à goutte une nouvelle dose d'iodure de méthyle s'élevant à 3,5 cm³. La liqueur reste pratiquement incolore. Pour y démontrer la présence du dimagnésien, I, on la traite à -15° par un lent courant de CO_2 , en prenant les précautions voulues pour éviter l'obstruction du tube adducteur par l'acétate de magnésium qui se forme en abondance. Après les traitements usuels on épuise la matière insoluble dans l'eau par une solution hydroalcoolique (à 50 0/0) de potasse, afin de séparer les fractions neutres.

L'acide précipité du sel ainsi formé n'a pas pu être purifié d'une manière qui nous ait donné entière satisfaction, car il est très peu soluble et, de plus, ne cristallise que très difficilement de ses solutions. Notre produit le plus pur a été obtenu par dissolution dans un grand volume d'acide acétique, 0,03 g. dans 500 cm³, puis concentration au dixième du volume initial.

Ce corps fond instantanément vers 500° , en sublimant aussitôt. Le titrage acidimétrique est difficile à cause de la faible solubilité du produit. On a opéré en retour, en utilisant comme test d'acidité l'apparition d'un précipité persistant : l'ordre de grandeur trouvé pour l'acidité correspond bien à la présence de deux carboxyles.

Les essais de décarboxylation pour passer au diphénylanthracène n'ont pas été nets.

On a démontré également la formation du dimagnésien, en le décomposant directement par l'eau. On a retiré, d'ailleurs péniblement, du mélange réactionnel des cristaux fondant à 245° , au lieu de 250° , point de fusion du diphénylanthracène. L'identification par les spectres n'est pas possible, parce que le dérivé dibromé a les mêmes bandes spectrales que l'hydrocarbure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ch. DUFRAISSE et M^{me} J. MOROULIS-MOLHO, *Bull. Soc. Chim.*, même fascicule, p. 928.

(2) Ch. DUFRAISSE et N. DRISCH, *C. R.*, 1932, 194, 99.

(3) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1936, 3, 254.

(4) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1936, 3, 1857.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique).

N° 101. — Le dichlorure sulfoacétique : $\text{COCl}.\text{CH}_2.\text{SO}_2\text{Cl}$; par M. Roger VIEILLEFOSSE.

(11.4.1940)

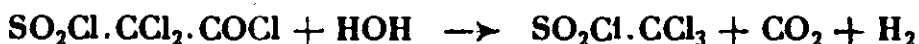
Bien que l'acide sulfoacétique soit connu depuis un siècle (1), le plus important de ses dérivés, le dichlorure, $\text{SO}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{COCl}$, n'avait pas encore été obtenu au moment où nous avons entrepris ces recherches.

Le seul travail important que nous ayons trouvé sur le sujet est celui de Siemens en 1873 (2). Par l'action du pentachlorure de phosphore à l'ébullition sur le sulfoacétate de sodium, cet auteur obtint un produit incolore distillant entre 130 et 135° sous une pression de 645 mm. de mercure.

Siemens observa au cours de la réaction un dégagement d'acide chlorhydrique assez abondant pour indiquer l'existence d'une substitution. L'analyse correspondait à la formule d'un dichlorure monochloré $\text{SO}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{COCl}$. Cependant le comportement chimique de ce dérivé paraissait fort curieux : traité par l'eau, il se décomposait avec dégagement de gaz carbonique pur et transformation en sulfochlorure de trichlorométhyle $\text{CCl}_3.\text{SO}_2\text{Cl}$. Cette réaction s'accordant mal avec la formule proposée, Siemens supposa qu'il s'était formé en réalité un mélange des trois dérivés possibles :

- | | |
|-----|---|
| (1) | $\text{SO}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{COCl}$ |
| (2) | $\text{SO}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{COCl}$ |
| (3) | $\text{SO}_2\text{Cl}.\text{CCl}_2.\text{COCl}$ |

obtenus avec 0, 1 ou 2 substitutions de chlore aux atomes d'hydrogène du groupement méthylénique. Ce serait le produit (3) entièrement chloré, qui se décomposerait sous l'action de l'eau en sulfochlorure de trichlorométhyle et gaz carbonique suivant la réaction



Cette réaction reste peu vraisemblable et la formule proposée par Siemens est donc suspecte.

Elle le devient encore plus si l'on considère la température de distillation. Le point d'ébullition, 130° sous 645 mm., attribué à ce prétendu chlorodichlorure est certainement beaucoup trop bas. Il correspond, en effet, à une volatilité déjà plus grande que celle du dichlorure de malonyle, $\text{COCl}.\text{CH}_2.\text{COCl}$; puisque le point d'ébullition donné pour ce corps est 58° sous 27 mm., ce qui correspond, pour une pression de 645 mm., à une température notablement plus élevée que 130°.

Or, d'après les exemples connus, le remplacement de COCl par SO_2Cl occasionne, non pas un abaissement, mais au contraire une forte élévation du point d'ébullition. Ainsi lorsqu'on passe du chlorure d'acétyle, $\text{CH}_3.\text{COCl}$, au chlorure d'acide méthanesulfonique, $\text{CH}_3.\text{SO}_2.\text{Cl}$, le point d'ébullition s'élève de 51° à 161° sous 730 mm. de mercure. De même, on note une augmentation de 50° environ à la pression normale, lorsqu'on passe du chlorure de benzoyle $\text{C}_6\text{H}_5.\text{COCl}$ au chlorure d'acide benzènesulfonique $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2\text{Cl}$.

Enfin, l'introduction complémentaire d'un chlore comme substituant a pour effet d'élever encore le point d'ébullition.

Compte tenu de ces observations, on peut estimer que le point d'ébullition donné par Siemens est trop bas de 100° au moins pour la pression indiquée.

Ce calcul s'accorde d'ailleurs parfaitement avec le point d'ébullition (90° sous 8 mm.) que nous avons trouvé nous-même pour le dichlorure non substitué $\text{COCl}.\text{CH}_2.\text{SO}_2\text{Cl}$.

En résumé, il est à peu près certain que Siemens n'a pas obtenu le dichlorure monochloré qu'il avait cru préparer, mais un mélange indéterminé sur la nature duquel nous ne ferons aucune hypothèse.

En fait, l'auteur s'est heurté dans cette recherche aux mêmes difficultés que celles qui ont été rencontrées un peu pins tard quand on a essayé de préparer le dichlorure de l'acide malonique.

Pour ce dernier, Victor Auger (3) a trouvé la solution en utilisant le chlorure de thionyle comme agent de chloruration.

Selon toutes probabilités, on a dû penser depuis à appliquer cette réaction à l'acide sulfoacétique. Le fait qu'il n'en ait rien paru, prouve déjà que la transposition de cette réaction d'un acide à l'autre n'était pas facile, tout au moins directement.

Au contraire, si l'on supprime les deux hydrogènes du groupement méthylénique de l'acide sulfoacétique et qu'on les remplace, par exemple, par des alcoyles, il n'y a plus de risque de pbénomènes de substitution et, pour les composés de cette sorte, rien ne s'oppose à l'emploi d'agents chlorurants énergiques comme les chlorures de phosphore.

C'est ce que constatait van Charante (4) en 1905 et c'est la raison pour laquelle il a préféré l'acide diméthyl-sulfoacétique ou acide sulfoisobutyrique, $\text{SO}_3\text{H}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$, plutôt que le premier terme de la série, l'acide sulfoacétique. Il opérait avec le pentachlorure de phosphore agissant à basse température sur le sel de sodium de son acide, et il prépara ainsi le dichlorure $\text{SO}_2\text{Cl}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{COCl}$, à partir duquel il obtint un certain nombre de corps à fonctions acide ou ester.

Rien ne prouve cependant qu'il soit impossible, dans le cas de l'acide sulfoacétique, d'éviter la substitution aux hydrogènes du groupement méthylénique, en prenant un ensemble de précautions convenables.

Les travaux de Schroeter (5) et de Bauer et Jenkins (6) sur l'acide méthylène disulfonique $\text{SO}_3\text{H}.\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{H}$, apportent à ce sujet une indication précieuse : dans des conditions expérimentales appropriées, la pentachlorure de phosphore a fourni le dichlorure $\text{SO}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{SO}_2\text{Cl}$, avec de bons rendements.

On pourrait supposer, il est vrai, que le groupement méthylénique de l'acide méthylènedisulfonique, est moins sensible que celui de l'acide sulfoacétique ; mais la différence ne doit pas être telle que le pentachlorure convienne bien pour l'un des acides et soit absolument prohibé pour l'autre.

En résumé, les documents rassemblés, tout en laissant prévoir de sérieuses difficultés, apportaient une série de renseignements des plus utiles pour orienter et faire aboutir les recherches sur l'obtention du dichlorure sulfoacétique.

Nous avons réussi à préparer ce corps pour la première fois, en faisant agir le chlorure de thionyle sur l'acide libre en tube scellé (11). Par la suite Bodendorf et Sanger (10) ont utilisé le même mode de préparation.

Quelques essais de préparation furent d'abord effectués avec le trichlorure et avec l'oxychlorure de phosphore. Ils se montrèrent infructueux et furent vite abandonnés, car ces agents de chloruration ont un inconvénient d'ordre général qui s'aggrave dans le cas de l'acide sulfoacétique : c'est de former dans la réaction, ou déjà même simplement avec l'humidité, des acides (phosphoreux ou phosphoriques) non volatils. Le résidu fixe, résultant, constitue ensuite une gêne considérable à la distillation, surtout si l'on tient compte de ce que, dans des essais préliminaires, les rendements sont souvent mauvais.

Or l'acide sulfoacétique cristallise déjà avec deux molécules d'eau ; de plus, très hygroscopique, il prend encore un supplément d'humidité au cours de toutes les manipulations, aussi rapides soient-elles. C'est dire que ces agents de chloruration deviennent d'un emploi vraiment malaisé dans ces conditions.

Van Charante, déjà cité, a indiqué dans sa technique de préparation du chlorure de l'acide sulfoisobutyrique un autre inconvénient des chlorures de phosphore : c'est la difficulté que l'on éprouve à s'en débarrasser complètement lors de la purification.

Nous avons alors porté nos efforts sur l'action du chlorure de

thionyle, avec lequel nous n'avions à craindre ni la formation de matières indistillables, ni l'attaque du méthylène.

Les premiers essais cependant furent peu encourageants. Après 3 à 4 heures de chauffage au reflux on ne réussit à recueillir qu'une ou deux gouttes de liquide, sans qu'il soit possible d'en préciser le point d'ébullition.

Devant cet échec nous avons alors pensé à utiliser le chlorure de thionyle, à une température plus élevée, en opérant en tube scellé.

Sous une forme différente et en utilisant la surchauffe, Kyrides (7) a réussi plus récemment la préparation du chlorure de phtalyle par le chlorure de thionyle, ce qui n'avait jamais été obtenu en dépit de nombreuses tentatives (8, 9).

Au cours de nos premiers essais, nous n'avions pas envisagé la surchauffe comme procédé de préparation. Nous avons pu cependant constater par la suite qu'elle donnait également des résultats, mais nous avons pensé que le chauffage en tube scellé devait nous permettre des réactions plus régulières et de meilleurs rendements (*).

La présence de quantités notables d'eau dans l'acide sulfoacétique nous a incité à opérer en deux temps : un premier chauffage au reflux à l'ébullition permet la destruction de l'eau et évite par la suite le développement d'une trop grande pression dans le tube scellé.

Une autre raison d'opérer d'abord à l'air libre nous était donnée par l'examen des premières phases de la réaction : la dissolution de l'acide ne se fait en effet que très lentement, même en présence d'un grand excès de chlorure de thionyle ; il semble donc qu'il se produit une réaction préliminaire, lente, au cours du chauffage à l'air libre. Cette réaction supposait un départ préalable d'acide chlorhydrique qu'il était préférable de laisser également dégager avant d'opérer en tube scellé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

On traite à l'ébullition au reflux 10 g. d'acide sulfoacétique conservé sous vide sulfurique, par 20 à 25 cm³ de chlorure de thionyle jusqu'à dissolution complète de l'acide, soit pendant 5 à 6 heures ; le liquide doit être devenu limpide. Il peut arriver qu'il y ait, par suite d'une mauvaise ébullition, des phénomènes de sur-

(*) Bodendorf et Senger (10) ont annoncé que le dichlorure se formait, avec 36 0/0 de rendement, par un simple chauffage relativement court (5 heures), à la pression normale. Nous ne pensons pas qu'il en soit réellement ainsi.

Quand, après le chauffage au reflux, on prend le soin d'éliminer tout le chlorure de thionyle sous un bon vide à *basse température*, on ne peut pas extraire du résidu de quantité appréciable de dichlorure. Mais si l'on soumet trop tôt la masse à la distillation et surtout si l'on chauffe pour éliminer le chlorure de thionyle, on peut obtenir du dichlorure, dont la formation est due manifestement à la surchauffe.

De toute manière, il est plus avantageux et plus sûr d'opérer en tube scellé.

chauffe : dans ce cas le produit de réaction peut devenir très coloré. Le contenu du tube à réaction est versé encore chaud dans un tube de pyrex de 20 à 30 mm. de diamètre, de 20 cm. de long, de 2 à 3 mm. d'épaisseur. Ce tube est rempli à moitié de son volume et scellé, puis mis à chauffer au bain d'huile, 3 heures à 120°. On le laisse ensuite refroidir et on procède à son ouverture. Cette opération exige certaines précautions à cause de la pression des gaz et aussi de leur solubilité : si l'on ouvrait le tube en brisant simplement la pointe, la totalité du liquide serait projeté à l'extérieur sans qu'il soit possible de le recueillir ou de le récupérer. Voici comment nous procédons pour éviter cet accident qui nous est arrivé plusieurs fois au cours de la mise au point de la technique.

Le tube, débarrassé de sa chemise métallique de protection, est plongé dans un mélange de glace et de sel à une température de — 20°. On l'y maintient une demi-heure, puis on brise la pointe du tube sans le sortir du mélange réfrigérant. Il y a départ de gaz sans entraînement de liquide, si l'on a opéré correctement. Il est à noter, d'ailleurs, que la pression est d'autant plus faible que la durée de chauffage préliminaire à la pression normale a été plus longue.

Le tube étant ouvert, il importe de ne le réchauffer que lentement et en agitant le liquide pour faciliter le départ des gaz dissous. Le produit réchauffé est ensuite versé dans un ballon et distillé sous le vide de la trompe à eau après élimination du chlorure de thionyle.

Il convient de prendre naturellement toutes précautions pour éviter l'introduction d'humidité, qui transformerait le dichlorure en un monochlorure fixe indistillable.

Les différentes fractions sont recueillies directement dans des tubes tarés prêts à sceller. Trois tours de rectification sont nécessaires pour obtenir un produit pur. Le rendement est de 70 0/0.

Propriété du dichlorure. — Le dichlorure $\text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{COCl}$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S} = 177^\circ$) est un liquide incolore à odeur piquante. Il bout à 90° sous 8 mm. (11).

Densité. — Pour éviter l'action de l'humidité, nous avons rempli le pniomètre sous vide, au cours de la troisième rectification, en y faisant couler le dichlorure goutte à goutte par l'intermédiaire d'un petit entonnoir dont la pointe effilée plongeait dans le réservoir.

L'ensemble du pniomètre et de l'entonnoir était placé dans l'intérieur d'un tube branché sur le séparateur.

L'excès de dichlorure introduit était ensuite enlevé après la distillation par les procédés habituels, mais en n'ôtant le bouchon du pniomètre que le moins de temps possible.

$$D_{15} = 1,669 \quad \text{Coeff. : } - 0,0013 \text{ par degré.}$$

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,4920$. Il a été déterminé au réfractomètre de Abbe en faisant couler sur la platine une goutte de dichlorure extrait d'une ampoule.

Ces ampoules qui nous ont également servi pour les analyses

étaient remplies dans l'appareil à distiller. Pour ce faire, elles étaient disposées la pointe en bas dans un tube fixé au séparateur. Lorsqu'on arrêtait la rectification et qu'on laissait rentrer l'air dans l'appareil, les ampoules dont la pointe plongeait dans le liquide se remplissaient et étaient ensuite immédiatement scellées dès le débranchement de l'appareil.

Le dichlorure a été identifié par des dosages directs et aussi par l'analyse des différentes amides qu'il a permis d'obtenir. Lorsqu'il a été purifié par de nombreuses rectifications, il est parfaitement stable et se conserve sans se colorer.

Nous avons observé surtout dans les fractions contenant des têtes, l'apparition d'une coloration rouge violet intense, au niveau où le tube a été scellé. Cette coloration se transmet ensuite à l'ensemble du liquide. Nous ne l'avons pas étudiée et nous ignorons sa cause.

(a) Dosage d'acidité : 0 g. 9322 de dichlorure sont hydrolysés dans une solution titrée de soude ; le titrage par retour donne 181,56 comme masse de l'équivalent d'acide ; l'équivalent calculé est de 177, en admettant quatre acidités par molécule, soit une acidité carboxylique, une acidité sulfonique et deux acidités chlorhydriques.

(b) Dosage du chlore : 1^{er} dosage. — Poids de substance 0 g. 0989, dosage du chlore : équivalent de chlore, 88,2 calculé, 88,5. 2^e dosage. — Poids de substance 0 g. 0896, dosage de chlore : équivalent de chlore, 88,62, calculé, 88,5.

(c) Hydrolyse : 0 g. 2280 de dichlorure sont hydrolysés lentement à l'air par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique pur pour le retour à l'acide initial.

Au bout de 48 heures on place l'ampoule ouverte contenant le produit dans un exciccateur à acide sulfurique et on maintient le vide pendant une nouvelle période de 48 heures ; on obtient 0 g. 2040 de produit cristallisé, calculé pour $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, $1\text{H}_2\text{O}$: 0 g. 2035. Par chauffage sous vide à 130° pour éliminer l'eau de cristallisation on obtient 0 g. 1862, calculé pour $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ anhydre : 0 g. 180.

Le produit est extrêmement hygroscopique et il est difficile d'empêcher un début de rehydratation au cours des manipulations ce qui justifie la différence de 6 mg. observée sur l'acide anhydre.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. MELSENS, *C. R.*, 1840, 11, 362.
- (2) R. SIEMENS, *Ber.*, 1873, 6, 659.
- (3) VICTOR AUGER, *Ann. Chim., Phys.* (6), 1891, 22, 289.
- (4) J. M. VAN CHARANTE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1905, 24, 69.
- (5) G. SCHROETER, *Ann. Chem.*, 1919, 418, 161.
- (6) J. C. BAUER et GLENN. JENKINS, *J. Amer. Med. Assoc.*, 1937, 26, 485.
- (7) L. P. KYRIDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 206.
- (8) H. MEYER, *Monatsh.*, 1901, 22, 437.
- (9) P. CARRK et D. LIBERMANN, *C. R.*, 1934, 199, 1122.
- (10) K. BODENDORF et N. SENGER, *Ber.*, 1939, 72, 571.
- (11) Roger VIEILLEFOSSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 808.
- (12) Roger VIEILLEFOSSE, Thèse de Sciences physiques, 1938.

**102. — Sur les arsénates d'aluminium ; par
M^{re} Nina IVANOFF.**

(19.4.40).

Les méthodes de dosage de l'aluminium basées sur la précipitation d'arsénates de formules bien définies, telles que : $(\text{AsO}_4)_3\text{Al}_4(\text{OH})_2$ (Valentin), $(\text{AsO}_4)_3\text{Al}_7(\text{OH})_2$ (Robin), AsO_4Al ; $(\text{AsO}_4\text{H})_3\text{Al}_4$; $(\text{AsO}_4)_3\text{Al}_4(\text{OH})_3$ (Daubner) sont inexactes. Les précipités gélatineux colloïdaux formés ne peuvent être débarrassés des sels adsorbés et principalement de l'arséniate d'ammonium; d'autre part il passe de l'aluminium dans les eaux de lavage.

Parmi les dosages volumétriques de l'alumine, il en est un qui, étudié et proposé d'abord par Valentin (1), a été repris récemment, critiqué et modifié par Daubner (2).

Comme les résultats obtenus par ces chimistes diffèrent très notablement, nous avons pensé qu'une étude critique était nécessaire pour en fixer la valeur.

La technique proposée par Valentin est la suivante : Une solution d'alun ne contenant pas plus de 0,5 g. d'Al, est rendue ammoniacale; le précipité est redissous par quelques gouttes de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. On ajoute ensuite 50 cm³ de liqueur arsénique à 1 0/0 de As_2O_5 et 2,5 g. environ d'acétate de Na pour tamponner le milieu, sans quoi les résultats obtenus ne seraient pas constants. On filtre et on dose l'excès de As_2O_5 dans le filtrat par titrimétrie. Le poids d'Al est calculé par différence, en supposant que le précipité formé répond à la formule $\text{Al}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3$. Cette formule a été adoptée par Valentin, d'après le procédé ci-dessus.

Plus tard cette méthode de dosage a été critiquée par deux chimistes : Robin (3) et Descombes (4), dont les travaux ont été exécutés dans le laboratoire de M. V. Auger.

Robin confirme la constance des résultats obtenus, mais d'après lui l'arséniate d'Al précipité a une composition légèrement différente; il propose la formule $\text{Al}_7(\text{AsO}_4)_5(\text{OH})_3$. Par contre Descombes rétablit la formule de Valentin, mais il n'arrive pas à obtenir des résultats constants, à cause de la solubilité de l'arséniate d'Al dans les eaux de lavage. D'après lui on n'obtient de bons résultats qu'en effectuant la précipitation dans un milieu de $p_{\text{H}} = 4,5$ et en effectuant les lavages avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ très dilué, neutralisé par NH_4OH jusqu'à $p_{\text{H}} = 4,5$ (Héliantine).

En reprenant plus tard cette question, Daubner critique tout autrement le travail de Valentin. En se mettant dans les mêmes conditions que lui, il n'observe aucune constance dans les résultats

(1) VALENTIN, *Z. anal. Chem.*, 1927, 54, 76.

(2) DAUBNER, *Angew. Chem.*, 1935, 48, 589.

(3) ROBIN, Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, N° 851, 1928.

(4) DESCOMBES, Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris, N° 525, 1933.

obtenus. Il se trouve donc obligé de recommencer toute l'étude de la précipitation de l'arséniate d'Al dans des conditions variées. L'auteur obtient, en faisant varier la concentration en As_2O_5 , 3 arsénates d'Al neutre, basique et acide. Si la solution, dans laquelle se forme l'arséniate d'Al contient de 0,38 à 0,53 0/0 de As_2O_5 , le précipité obtenu répond à la formule AsO_4Al ; pour une concentration en As_2O_5 inférieure à 0,38 0/0, le précipité possède la formule $\text{Al}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3$. Enfin, si la concentration en As_2O_5 est supérieure à 0,53 0/0, il se forme un arséniate acide répondant à la formule $\text{Al}_2(\text{HAsO}_4)_3$. Dans le travail de Daubner on ne trouve aucun détail sur la façon dont il a établi ces formules, ni sur les propriétés de ces composés. L'auteur note seulement que les arsénates d'Al neutre et acide sont très hydrolysables et se transforment par lavage prolongé à l'eau en arséniate basique de formule $\text{Al}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3$.

A l'inverse de Valentin, qui dose l'As resté en solution après la précipitation de l'Al, Daubner dose l'arsenic précipité.

Voici la méthode qu'il emploie :

On opère avec une solution d'alun à 1,053 0/0 et une solution arsenicale à 0,90 0/0 neutralisée préalablement par NH_4OH jusqu'à obtention de l'arséniate triammoniacal. On met dans un vase muni d'un repère à 60 cm^3 , 30 cm^3 de la solution arsenicale, 3 cm^3 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 3 g. ClAm , 10 cm^3 de solution d'alun et on amène avec de l'eau jusqu'au trait de repère. On fait bouillir et le précipité se rassemble rapidement; on le jette sur un filtre ordinaire et le lave à plusieurs reprises avec de l'alcool à 90°. Le précipité est alors dissous en HCl et la solution mise dans un flacon, est additionnée d'une solution aqueuse concentrée de SO_2 et laissée pendant une heure au repos. On fait ensuite passer à travers la solution un courant de CO_2 et on chasse le SO_2 à l'ébullition. Après refroidissement et neutralisation par CO_3HNa , on ajoute 1 g. de IK et on titre par une solution d'I 0,1 n en présence d'empois. D'après les chiffres fournis par l'auteur, l'erreur serait très faible et ne dépasserait jamais 0,04 0/0.

Ces résultats sont tout à fait remarquables pour un dosage d'Al, et pour une titrimétrie, mais ils sont en contradiction avec tout ce qui était connu jusqu'à présent au sujet de l'arséniate d'Al; en particulier la formation de l'arséniate neutre et d'arséniate acide dans les conditions citées plus haut, méritait d'être vérifiée.

Notre travail peut être divisé en trois parties :

- I. Vérification du dosage d'Al proposé par Daubner ;
- II. Identification des arsénates neutres, acide et basique, préparés dans les conditions indiquées par l'auteur ;
- III. Identification éventuelle des arsénates basiques obtenus par Valentin, Robin, Descombes et Daubner.

I. En opérant dans les conditions exactement conformes à celles de Daubner, nous n'avons jamais pu vérifier ses résultats. Nous citerons trois exemples de dosages de précipités obtenus en suivant bien exactement les prescriptions de l'auteur, et dont la formule devait être celle d'un arséniate neutre AsO_4Al .

Les liqueurs employées sont : a) Solution de As_2O_5 (0,9 par litre)

neutralisé préalablement par NH_4OH jusqu'à obtention de l'arséniate triammoniacal ; b) Solution d'alun d'ammonium (1,2 g. de Al par litre). Les précipités obtenus sont lavés par l'alcool à 90° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'arsenic décelable dans les eaux de lavage, par le réactif de Bougault. L'arsenic a été dosé par la méthode de Gooch.

Résultats obtenus.

N°	Cm ² 0,1 N	G. de Al		Erreur 0/0
		Trouvé	Calculé	
1	8,35 cm ²	0,0113	0,013	— 6
2	4,2	0,0057	0,006	— 5
3	16,8	0,0227	0,024	— 5

On voit d'après ce tableau que les résultats sont constants, mais qu'il manque toujours à peu près 5 0/0 d'Al.

Il y a deux causes d'erreur possibles : 1) AsO_4Al n'est pas totalement précipité dans les conditions imposées ; 2) Le précipité formé ne répond pas à la formule AsO_4Al , mais à celle d'un composé plus basique.

Afin de résoudre cette question, nous avons cherché l'Al dans le filtrat et analysé le précipité lavé. Pour chercher l'Al dans le filtrat on évapore les eaux-mères à sec dans une capsule de platine et on calcine le résidu au rouge sombre. De cette façon tout le ClNH_4 et presque tout l'arséniate d'ammonium sont volatilisés ; on reprend le résidu par une sol. d'acide chlorhydrique très diluée et l'on dose l'Al en tampon acétique au moyen de la β -oxyquinoléine. Par cette méthode nous avons constaté que à peu près 3 0/0 d'Al sont passés dans le filtrat.

Après avoir éclairci ce point important, nous n'avons pas cherché à vérifier le dosage de l'Al effectué dans les conditions de formation des arsénates d'Al basique et acide, mais nous avons passé tout de suite à la deuxième partie de notre travail : identification des arsénates neutre, acide et basique de Daubner.

II. Il faut remarquer que tous les précipités d'arséniate d'Al sont amorphes et gélatineux ; il est donc très probable que le précipité ainsi obtenu soit très difficile à laver et qu'il retienne toujours de petites quantités de son eau-mère. Dans ce cas il serait logique de se demander si la différence dans les formules des 3 arsénates citées plus haut ne provenait pas tout simplement des quantités différentes de A_2O_3 ou plutôt de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ adsorbées par l'arséniate d'Al colloïdal, formé dans des conditions de concentration différentes. il est facile de résoudre cette question en mettant en évidence la présence de NH_3 dans les 3 arsénates précipités et lavés.

C'est pourquoi nous avons fait trois préparations de l'arséniate « neutre », « basique » et « acide », en suivant rigoureusement les prescriptions de Daubner. Les trois composés ainsi obtenus sont séchés à l'air et analysés. Le dosage de l'As a été fait par la méthode de Gooch ; celui d'Al par la méthode gravimétrique habituelle, en séparant préalablement l'As au moyen H_2S en sol. chlorhydrique à 20 0/0 ou en l'éliminant par distillation sous forme de Cl_3As en

solution chlorhydrique; le dosage de NH_3 fut fait par distillation. Le p_{H} des trois solutions qui donnent naissance aux arséniate neutre, basique et acide a été mesuré approximativement par la colorimétrie. Il est à peu près le même pour les trois cas, c'est-à-dire qu'il varie entre 3,8 et 4.

Voici les résultats obtenus :

Précipité formé dans les conditions d'obtention de l'arséniate neutre :

$$\text{As} : 48,8 \text{ 0/0 } \text{As}_2\text{O}_5 \quad \text{Al} : 22,5 \text{ 0/0 } \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \text{Rapp. } \frac{\text{As}}{\text{Al}} \frac{1}{1,04} \quad \text{NH}_3 : 2,33 \text{ 0/0 } \text{NH}_3$$

Le p_{H} de la solution acétique étant à peu près 4, il est très vraisemblable que le NH_3 adsorbé se trouve sous forme de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$. Dans ce cas, 15 0/0 As_2O_5 serait sous cette forme et il ne reste que 38,8 0/0 As_2O_5 engagé dans la combinaison avec l'Al. Ces résultats inattendus changent complètement le rapport As/Al qui devient $2\text{As}/3\text{Al}$.

Des résultats tout à fait analogues ont été fournis par l'analyse des deux précipités obtenus dans des conditions d'obtention de l'arséniate acide et de l'arséniate basique. C'est-à-dire si l'on retranche la quantité de As_2O_5 adsorbé par l'arséniate d'Al sous forme de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ on tombe toujours sur le même rapport $\frac{\text{As}}{\text{Al}} \frac{2}{3}$.

Analyse de l'arséniate acide. — $\text{As}_2\text{O}_5 : 50,4 \text{ 0/0 } \quad \text{Al}_2\text{O}_3 : 22,4 \text{ 0/0 } \quad \text{Rapp. } \frac{\text{As}}{\text{Al}} \frac{1}{1} \quad \text{NH}_3 : 2,7 \text{ 0/0 }$

Ce qui fait 17 0/0 de As_2O_5 sous forme de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ avec seulement 33,6 0/0 As_2O_5 sous forme d'arséniate d'Al; le rapport $\frac{\text{As}}{\text{Al}}$ retombe de nouveau à $\frac{2\text{As}}{3\text{Al}}$.

Analyse de l'arséniate basique. — $\text{As}_2\text{O}_5 : 47,7 \text{ 0/0 } \quad \text{Al}_2\text{O}_3 : 23 \text{ 0/0 } \quad \text{Rapp. } \frac{\text{As}}{\text{Al}} \frac{1}{1,1} \quad \text{NH}_3 : 1,9 \text{ 0/0 }$

Ce qui fait 12 0/0 As_2O_5 sous forme de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ et, par conséquent, 35,7 0/0 As_2O_5 sous forme d'arséniate d'Al. Donc, de nouveau le rapport de $\frac{\text{As}}{\text{Al}}$ est $\frac{2\text{As}}{2,95\text{Al}}$.

D'après ces résultats il est évident que les 3 arséniate d'Al signalés par Daubner et précipités dans des conditions différentes de concentration en As_2O_5 , répondent à la même formule, et il est fort probable que c'est le grand pouvoir absorbant de l'arséniate d'Al basique amorphe, dont Daubner ne s'est pas rendu compte, qui l'a induit en erreur. Mais d'autre part, en adoptant la formule $\frac{\text{As}_2}{\text{Al}_3}$, nous nous mettons en contradiction avec Valentin, Robin et Descombes. Ceci nous amena à rechercher si l'arséniate d'Al de Valentin et autres ne contenait pas aussi de l' As_2O_5 sous forme absorbée. Dans ce but nous avons refait exactement une préparation d'arséniate d'Al proposée par Descombes et qui d'après lui donnait le même composé que celui de Valentin. Nous avons choisi

cette préparation et non celle de Valentin parce qu'elle nous a paru plus commode au point de vue de l'exécution.

Le mode opératoire est le suivant : On travaille en milieu $p_H = 4.5$. A 8 g. d'alun d'ammoniaque dissous dans 400 cm³ d'eau distillée, on ajoute 8 cm³ As₂O₅ (4 mol.) neutralisé préalablement par NH₄OH jusqu'à virage jaune à l'héliantine. On laisse reposer le précipité ainsi formé pendant 12 h.. On filtre et on le lave d'abord à l'eau puis à l'alcool. On sèche à l'air et on analyse le composé blanc amorphe ainsi obtenu.

Trouvé : As₂O₅ : 37,8 0/0 Al₂O₃ : 21,4 0/0 Rapp. $\frac{1 \text{ As}}{1,29} \text{ Al}$ NH₄ : 0,752 0/0

Si NH₄ est sous forme AsO₄H₂NH₄ 4,8 0/0, du As₂O₅ serait sous forme adsorbée, avec seulement 33 0/0 As₂O₅ sous forme d'arséniate d'Al, ce qui nous conduit au rapport $\frac{2 \text{ As}}{2,93 \text{ Al}}$, déjà trouvé dans l'analyse des arséniate d'Al de Daubner.

CONCLUSIONS.

1° Le dosage d'Al sous forme d'arséniate d'Al par la méthode Valentin (dosage de l'excès de As₂O₅ dans le filtrat) ou par la méthode de Daubner (dosage de l'As combiné à l'Al) ne repose sur aucune formule de réaction certaine. L'arséniate d'Al précipité est souillé de produits d'adsorption, et la quantité d'As trouvée varie avec les proportions des solutions employées et la durée des lavages.

2° Il est actuellement impossible d'attribuer à l'arséniate d'Al préparé par la voie humide une formule chimique exacte. Cette difficulté provient des propriétés adsorbantes de l'arséniate d'Al colloïdal formé dans les conditions décrites ci-dessus. En opérant comme nous l'avons décrit, le produit obtenu avait une composition très voisine de : (AsO₄)₂Al₃(OH)₃ naq.

(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de M. V. Auger).

N° 103. — Sur le gonflement des particules de bentonite dans divers liquides; par M. Augustin BOUTARIC et M^{me} Suzanne THÉVENET.

(19.4.40).

Les auteurs ont entrepris une série de mesures de viscosité sur des suspensions de bentonite dans divers liquides en vue d'étudier comment varie leur viscosité relative en fonction de la masse des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension. Appliquant la formule d'Einstein généralisée, $\eta = \eta_0 (1 + a\varphi)$, pour relier la viscosité η au volume φ des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension, ils ont constaté que les écarts dans les

valeurs de a relatives à divers liquides sont très supérieurs à ceux observés dans le cas d'un produit n'éprouvant aucun gonflement (carborundum), en sorte que, pour la bentonite, les écarts peuvent être considérés comme dus à un gonflement notable de particules en suspension dans certains liquides (eau, alcools).

1. Nous avons entrepris une série de mesures de viscosité sur des suspensions de bentonite dans divers liquides en vue d'étudier comment varie leur viscosité relative (viscosité rapportée à celle du milieu de dispersion) en fonction de la masse et du volume des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension. Afin d'obtenir des indications sur le gonflement des particules, nous avons, dans le cas des suspensions qui déposaient lentement, mesuré dans des tubes gradués le volume du dépôt que fournit un gramme de bentonite en suspension dans divers liquides. Enfin, pour être renseigné sur la variation de la grosseur moyenne des particules de bentonite dans les divers liquides, nous avons, au moyen du photomètre de Vernes, Bricq et Yvon, déterminé la densité optique de ces suspensions dans une région spectrale voisine de $\lambda = 520 \text{ m}\mu$.

Après avoir desséché la bentonite dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant et l'avoir tamisée, on préparait les suspensions en la versant dans les divers liquides. Ces suspensions étaient rendues bien homogènes par agitation avant chaque mesure viscosimétrique; toutefois, certaines de ces suspensions déposent assez rapidement, ce qui réduit la précision des mesures.

En désignant par $\frac{\eta}{\eta_0}$ la viscosité relative d'une suspension par rapport au milieu dispersant, par c la concentration exprimée en grammes de bentonite par cm^3 de suspension, on constate que, pour les divers liquides utilisés, les valeurs de $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ varient d'une manière très sensiblement linéaire dans les limites de concentration utilisées. En prolongeant les droites ainsi obtenues jusqu'à la rencontre avec l'axe des ordonnées, on obtient la valeur limite A de l'expression $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ qui, étant donné que η tend vers η_0 lorsque la concentration tend vers zéro, se confond avec la limite de l'expression $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$:

$$(1) \quad \lim. \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = A$$

On trouvera dans le tableau I, pour un certain nombre de liquides, les valeurs de $\frac{\eta}{\eta_0}$ relatives à diverses concentrations c et les valeurs

de A représentant la limite de $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$.

TABLEAU I.

Solvants	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (0,5 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1,5 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (2 0/0)	A	δ
Eau	1,240	1,580	2,100	2,760	43,6	24,9
Alcool méthylique.....	1,010	1,024	1,037	1,064	1,5	0,9
— éthylique.....	1,028	1,053	1,086	"	5,4	3,1
— propylique.....	"	1,037	1,061	1,089	3,3	1,9
— butylique.....	1,016	1,034	1,051	"	3,2	1,8
— isoamylique.....	1,014	1,028	1,044	1,062	2,7	1,5
Acide acétique.....	1,011	1,029	1,041	1,059	2,6	1,4
Xylène.....	"	1,020	1,029	1,044	1,7	1
Acétone.....	1,019	1,030	1,051	"	3,3	1,8
Huile de vaseline (250) + benzène (100).....	1,020	1,042	1,070	1,115	3,7	2,1

Dans beaucoup de cas on peut exprimer la viscosité d'une suspension faiblement concentrée par la formule suivante qu'on peut appeler formule d'Einstein généralisée :

$$\eta = \eta_0 (1 + a\varphi),$$

dans laquelle φ représente le volume occupé par les particules contenues dans l'unité de volume de la suspension. Désignons par δ la densité de la matière constituant les particules prises à l'état sec ; si les particules n'éprouvent aucun gonflement dans le solvant, le volume des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension sera $\frac{c}{\delta}$; si elles éprouvent un certain gonflement, ce volume s'exprimera par une relation de la forme :

$$(2) \quad \varphi = \varepsilon \frac{c}{\delta}$$

ε désignant ce qu'on peut appeler le coefficient de gonflement :

Des relations (1) et (2) on tire :

$$\lim. \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{A \delta}{\varepsilon}$$

d'où en désignant par a le coefficient de la formule d'Einstein généralisée :

$$(3) \quad a = \frac{A \delta}{\varepsilon}$$

Le coefficient a qui, pour des particules rigides et sphériques de dimensions suffisamment petites, a dans la formule d'Einstein une valeur égale à 2,5, prend des valeurs très différentes, ainsi que l'ont constaté J. Duclaux et M^{lle} Sachs (1) et nous-même (2), pour des particules ne répondant pas aux conditions restrictives indiquées par Einstein.

Si les particules n'éprouvent aucun gonflement $\varepsilon = 1$, on aura :

$$a = A \delta$$

(1) J. DUCLAUX et M^{lle} SACHS, *J. Chim. Phys.*, 1931, 28, 511.

(2) A. BOUTARIC et C. THÉVENET, *C. R.*, 1939, 208, 746.

Pour la série des mesures faites, on peut supposer que le gonflement le plus faible s'observe dans le liquide qui fournit la plus faible valeur de A . C'est ce qui se produit pour le xylène et il semble assez naturel d'admettre que dans ce liquide, les particules de bentonite n'éprouvent aucun gonflement, ni aucune fixation de molécules du solvant sur leur surface. Pour ce liquide, le coefficient α prendrait alors la valeur :

$$\alpha = 1,75 \times 2,7 = 4,7 (*)$$

Mais d'une manière générale, on aura :

$$\alpha \delta = A \delta$$

$A \delta$ représente le produit du coefficient α de la formule d'Einstein généralisée par le coefficient de gonflement. Si l'on pouvait admettre que pour la bentonite, le coefficient α a la même valeur pour tous les milieux de dispersion, le coefficient de gonflement δ serait :

$$\delta = \frac{A \delta}{4,7} = \frac{A}{1,75}$$

Ces valeurs sont peu différentes de l'unité, sauf pour l'eau où il ne semble pas douteux que les particules de bentonite éprouvent un gonflement considérable. Dans le cas des alcools, on pourrait interpréter les valeurs obtenues pour δ en admettant que les alcools se fixent sur les particules de bentonite par le groupement OH et qu'il se produit autour des particules une atmosphère de ces molécules de moins en moins bien orientées à mesure que l'on s'écarte des particules.

Le tableau II donne les valeurs de A et δ pour des suspensions faites dans des mélanges hydroalcooliques dont la proportion en volume P d'alcool va en croissant. On voit que les valeurs de A diminuent régulièrement à mesure que P augmente.

TABLEAU II.

P	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (0,5 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1,5 0/0)	A	δ
0	1,251	1,505	1,905	43,6	24,9
10	1,247	1,582	1,966	42,5	24,2
20	1,245	1,487	1,794	42	24
40	1,172	1,380	1,649	31	17,7
50	1,133	1,249	1,559	22,5	12,8
60	1,062	1,087	1,142	12,5	7,1
80	1,028	1,050	1,084	5,6	3,2
100	1,028	1,053	1,086	5,4	3,0

2. Dans le tableau III, on a donné le volume v fourni par le dépôt de 1 g. de bentonite après un temps suffisant pour que l'équilibre soit atteint dans les liquides où ce dépôt se produit, ainsi que les

(*) Signalons que cette valeur de α est très voisine de celle (4,5) à laquelle conduirait la formule de Kuntz $\eta = \eta_0 \frac{1 + 0,5 \varphi}{(1 - \varphi)^2}$ pour de très faibles valeurs de φ .

densités optiques h relatives à λ 520 $m\mu$ pour diverses concentrations en bentonite indiquées en tête des colonnes en g. pour 100 cm^3 ; la dernière colonne donne l'indice n du solvant mesuré au moyen du réfractomètre de Féry à 26°.

TABLEAU III.

Solvants	c	h (0,5 0/0)	h (1 0/0)	h (1,5 0/0)	n
Alcool méthylique.....	2,4	4,08	4,88	5,12	1,3272
— éthylique.....	2	3,76	4,63	5,02	1,3586
— propylique.....	1,7	3,70	4,48	4,82	1,3833
— butylique.....	1,4	3,29	4,35	4,78	1,3955
— isoamylle.....	1,4	2,98	4,30	4,70	1,4048
Xylène.....	1,45	1,96	3,06	3,21	1,4884
Huile de vaseline + benzène.....	1,6	2,37	3,47	4,23	1,4760

On voit que les volumes des dépôts de bentonite dans les divers solvants sont sensiblement dans le même ordre que les coefficients de gonflement. L'interprétation des résultats fournis par les mesures de densité optique est assez délicate, étant donné que les divers solvants ont des indices de réfraction assez différents. Toutes les mesures indiquent cependant que la densité optique augmente avec la concentration, mais de moins en moins vite à mesure que la concentration croît.

3. Afin de préciser l'interprétation des résultats fournis par les mesures de viscosité des suspensions de bentonite dans divers liquides, nous avons repris des expériences analogues avec la poudre d'un produit incapable d'éprouver aucun gonflement, le carborundum, antérieurement utilisé par J. Duclaux et M^{lle} Sachs (3) pour déterminer le coefficient de la formule d'Einstein. Nos expériences ont porté sur une poudre de carborundum dite « Arbina », mise aimablement à notre disposition par les Aciéries d'Ugines, à qui nous adressons nos remerciements.

Nous avons déterminé la viscosité des suspensions de carborundum à 26° dans divers liquides, pour des concentrations de 1, 2, 4 et 5 0/0 et vérifié que les valeurs de $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$, peu différentes entre elles, se disposent sensiblement sur une droite qu'on peut prolonger jusqu'à l'axe des ordonnées pour obtenir la valeur limite A qui représente également la limite de $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$. La mesure des densités des suspensions a fourni pour la densité du carborundum des valeurs toujours très voisines et dont la moyenne peut être prise égale à 3, valeur en bon accord avec celle adoptée par Duclaux et M^{lle} Sachs et avec celle fournie par les déterminations directes.

Le tableau IV contient les résultats des mesures faites et donne en même temps la valeur du coefficient a relatif à la formule d'Einstein généralisée, pour chaque suspension.

Les valeurs de a relatives à des liquides pourtant de structures très diverses, diffèrent peu entre elles; les faibles écarts peuvent être rattachés, soit à des différences de stabilité des suspensions

(3) *Loc. cit.*

TABLEAU IV.

Solvants	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (2 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (4 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (5 0/0)	A	α
Eau	1,013	1,036	1,078	1,103	1,7	5,1
Alcool méthylique.....	1,020	1,044	1,067	1,109	2	6
— éthylique.....	1,017	1,038	1,065	1,105	1,8	5,4
— propylique.....	1,017	1,039	1,068	1,110	1,9	5,7
— butylique.....	1,018	1,040	1,065	1,123	1,6	4,9
Eau + glycérine.....	1,015	1,028	1,061	1,084	1,5	4,5
Gomme arabique.....	1,019	1,045	1,067	1,109	2	6

d'où peut résulter une incertitude dans la mesure des indices, soit à une fixation différente des molécules du liquide sur la surface des particules. On n'a nulle part des écarts d'un ordre de grandeur comparable à ceux observés pour la bentonite, en sorte que les valeurs de $\alpha = 3$ relative à l'alcool éthylique et surtout $\alpha = 25$ relative à l'eau, fournies par les suspensions de bentonite, peuvent être considérées comme dues à un gonflement notable de particules en suspension.

**N° 104. — Carbures colorés et matières colorantes ;
par Ed. JUSTIN-MUELLER.**

(22.4.40).

Le développement de la coloration observée dans certains carbures ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, ne paraissait pas, d'une façon générale, répondre aux règles qui régissent la transformation d'un carbure benzénique incolore en une matière colorante.

L'auteur a étudié les fonctions capables de provoquer une coloration et il est arrivé à conclure que la coloration des dits carbures ne fait pas exception à la règle générale, en élargissant celle-ci en conséquence.

I

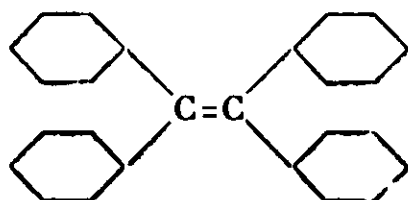
Parmi les substances organiques (hydrocarbures avec hydrogène substitué), il en existe des colorées et des colorantes. On admettait cependant, pendant longtemps, que les carbures simples ne contenant pas d'hydrogène substitué, ne pouvaient pas être colorés. Toutefois par l'apparition d'hydrocarbures nettement colorés cette opinion devenait insoutenable. La première substance colorée qui paraissait répondre à ce genre était la *carotine* (pigment de la carotte).

Ce corps fut étudié à partir de 1847, par Robiquet, Regnault, Zeiss et Husemann (*Annales de Chimie*, 76, 302 ; *An. der Chem. u. Pharm.*, 117, 200 ; 62, 380).

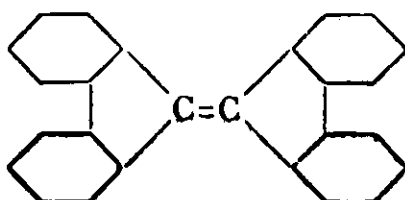
II

Un *hydrocarbure* bien défini et nettement coloré fut obtenu vers 1875 par de la Harpe et van Dorp (*Berichte*, 1875, VIII, 1048).

Ce carbure a été étudié par de Mantz (Thèse Genève 1892), et le Professeur Graebe montra qu'il s'agit du *di-biphénylène-éthène* (*Berichte*, 1892, XXV, 3146). Ce corps est coloré en rouge alors que le *tétraphényléthylène* plus riche en hydrogène est incolore :



Tétraphényl-éthylène (Incolore).



Di-biphénylène-éthène (rouge).

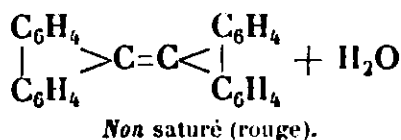
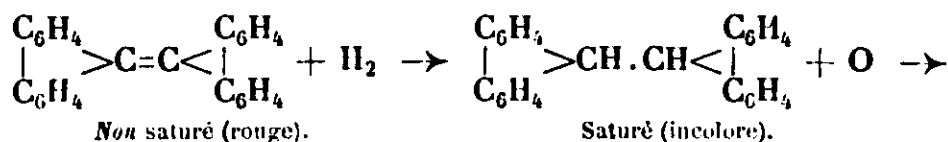
Le Professeur Nietzki (*Chem. der organ. Farbstoffe*, 1894, 2^e éd., p. 5) indique, en se basant sur la théorie de Witt, que l'hydrocarbure « di-biphénylène-éthène » doit incontestablement sa coloration au groupement éthylénique $>C=C<$ faisant fonction de chromophore. Nietzki considère qu'on peut, d'une façon générale, admettre qu'une fonction chromophore est d'autant plus prononcée qu'elle se trouve en présence d'un complexe plus riche en carbone.

Dans un ordre d'idées analogues, Grandmougin (*Farbenchemie*, 4^e éd., 1913, p. 9) considère que c'est la formation cyclique double qui, en resserrant le complexe de façon plus intime, favorise considérablement la fonction chromophore de la liaison éthylénique.

Le corps incolore, le *tétraphényléthylène*, se transforme par oxydation en un corps rouge, et le *di-biphénylène-éthène*, redevient inversement incolore par réduction.

Auparavant Nietzki et divers auteurs, attribuèrent ce changement à la *saturation* ou à la *non-saturation* de l'hydrocarbure, soit à l'une de ces fonctions.

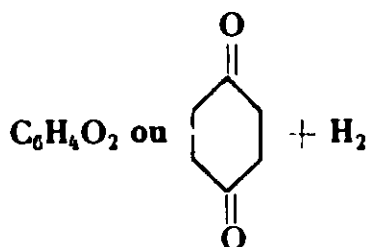
En ce qui concerne le *di-biphénylène-éthène*, le jeu serait le suivant :



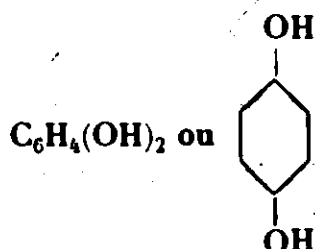
Or, avant que Witt n'ait fait connaître sa théorie des colorants, un seul mémoire avait paru, en 1867 sur ce sujet ; c'est la communication fameuse de Graebe et Liebermann (*Ber.* 1, 1868, p. 106) : *Sur les relations de la constitution moléculaire et de la couleur des composés organiques*. Le résumé de cette communication est en deux mots le suivant :

« D'une façon générale les corps colorés se combinent à l'hydrogène en devenant incolores ».

Ainsi la *quinone colorée*



donne de l'*hydroquinone incolore*



et inversement, par oxydation de l'*hydroquinone incolore*, elle se transforme en *quinone colorée* :

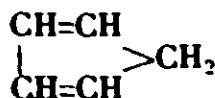


A cet exemple nous pourrions en joindre beaucoup d'autres, mais ils sont tous du même schéma quant à la modification : colorée et incolore.

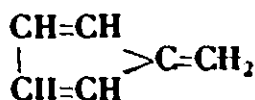
Pour les *hydrocarbures* colorés, proprement dit, le même phénomène se produit : Zeise l'avait déjà observé pour la *carotine*, qui forme de l'*hydrocarotine* (incolore) et qui par oxydation se transforme à nouveau en *carotine* (colorée). Ce serait donc particulièrement les corps non saturés qui présenteraient, dans certains cas, une coloration et, les mêmes corps saturés, seraient incolores. Ceci confirmerait plutôt la théorie de Nietzki et de son école que celle de Grandmougin, qui est cependant à prendre en considération.

III

Un cas très intéressant concernant l'histoire des substances colorées est, certainement, l'observation faite par Thiele (*Ber.* 1900, t. 33, p. 666 à 673 et 3395). Celui-ci trouva entre autres, que le *cyclopentadiène*

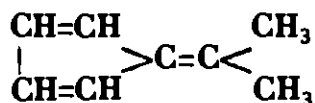


donne avec des aldéhydes et des cétones des hydrocarbures colorés, en jaune, en orangé et en rouge sang. Thiele constata, en plus, que tous ces carbures colorés sont des dérivés d'un hydrocarbure :



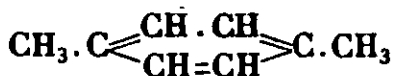
auquel il donna le nom de *Fulène*.

Avec de l'acétone, par exemple, on obtient le *diméthylfulvène* :



qui est *jaune*.

Or, chose curieuse, le *diméthylfulvène* est isomère du *p-xylène* :

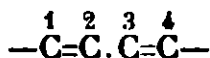


qui est *incolore*.

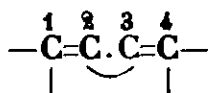
C'est cette particularité qui amena Thiele à envisager que la position des *doubles liaisons* doit favoriser la coloration. Les deux corps isomères que nous venons de citer possèdent le *même* nombre de doubles liaisons, mais leur disposition n'est pas la même. J'ajouterai ici une parenthèse : Dans la diméthylfulvène nous avons la fonction *chromophore éthylénique* $>\text{C}=\text{C}<$ que ne possède pas le *p-xylène*.

Thiele n'a pas dû connaître le mémoire de Nietzki déjà cité, ou encore l'intervention du chromophore éthylénique lui a-t-elle échappé.

C'est lui qui paraît avoir envisagé *le premier* que la disposition la plus favorable à la coloration d'un hydrocarbure est celle des *doubles liaisons conjuguées* :



Thiele (*Ann.*, t. 306, p. 87) appliqua aux doubles liaisons conjuguées une théorie dite des « valences partielles », il admit que les valences partielles des atomes 2 et 3, du schéma ci-dessus, se *saturent* et que par suite, il ne reste plus qu'en 1 et en 4 des valences partiales de disponibles, selon le schéma suivant :



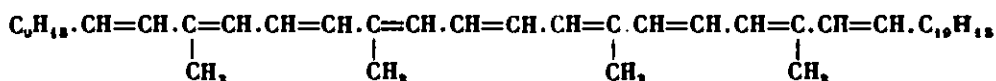
Cette théorie, d'un emploi souvent commode, a été suivie, du moins en partie, par Staudinger (*Ber.*, 1908, t. 41, p. 1492), par Courtot (thèse Nancy, 1915) etc... et elle donna lieu à de *nombreuses* critiques de la théorie de Witt des chromophores, chromogènes et même à l'infirmier, nous y reviendrons.

IV

En 1928 R. Kuhn (*Helv. Chim. acta*, t. 11, p. 87) est arrivé à préparer des hydrocarbures possédant jusqu'à huit doubles liaisons conjuguées, dont un corps rouge, apparenté aux pigments caroténoïdes végétaux. Ce corps rouge fut considéré comme analogue, sinon identique à la carotène déjà citée et fut dénommé *carotène*. Sa constitution a été établie par R. Kuhn et P. Karrer (*Helv. Chim. acta*, 1928 à 1936).

Plus récemment 4 *hydrocarbures caroténoides* ont été isolés à l'état pur. Ce sont le lycopène (pigment de la tomate) et les carotènes α , β et γ (qui se trouvent dans la carotte et dans les feuilles vertes).

Ces 4 pigments sont des isomères de la formule $C_{40}H_{56}$, qui peut être représentée comme suit :



Le lycopène est rouge foncé, le carotène γ est rouge orangé, le β est orangé et l' α est orangé-jaune.

Kuhn et Brockmann ont isolé le carotène γ à partir du carotène de la carotte (*Z. physiol. Chem.* 1932, t. 206, p. 41; *Ber.*, 1933, t. 66, p. 407).

R. Kuhn a réussi en 1938 à préparer le premier carbure coloré *uniquement* aliphatique (de la série des polyènes), (*Ber.*, t. 71, p. 442).

Ce corps est jaune et possède 6 doubles liaisons conjuguées.

D'autres carbures colorés aliphatiques ont été préparés depuis.

Moureu et Dufraisse (*Bull. Soc. Chim.*, 1936, t. 3, p. 1847) ont préparé des carbures purement cycliques fortement colorés auxquels ils ont donné le nom de *rubènes*.

Des carbures colorés en bleu, violet ou vert furent trouvés dans certaines huiles essentielles. Ces corps, dont la formule brute est approximativement $C_{15}H_{18}$, ont reçu la dénomination d'*Azulènes* (Pfau et Plattner, *Helv. Chim. acta*, 1936, t. 19, p. 858 et 1937; t. 20, p. 224).

Klaudy et Fink (*Monatsh.*, 1900, t. 21, p. 118) ont trouvé dans des appareils de cracking de pétrole russe, des cristaux orangés d'un carbure auquel ils donnèrent le nom de *crackène*.

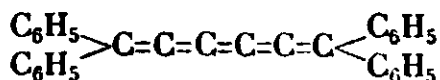
Ce produit a depuis été identifié avec un carbure orangé que Fritsche sépara en 1862 de l'anthracène du goudron de houille.

V

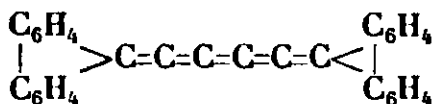
R. Kuhn et Wallenfels (*Ber.*, 1938, t. 71, p. 783) ont préparé des carbures où les *doubles liaisons* ne sont plus *conjuguées* mais *contiguës*, soit au lieu de



Ils ont obtenu un carbure coloré en écarlate, le *tétraphénylhexapentaène* :



et le *di-biphénylène-hexapentaène* :



qui est *violet* presque noir.

Les auteurs ont proposé pour ces produits le nom générique de *camulènes* (hydrocarbures contenant plusieurs doubles liaisons cumulées).

Si maintenant nous comparons les formules de R. Kuhn et Wallenfels avec celles de Grandmougin, nous remarquerons que celle du *tétraphényléthylène* (incolore) a une certaine analogie avec celle du *tétraphénylhexapentaène* qui est *écarlate*; le renforcement des doubles liaisons contiguës ou cumulées a nettement provoqué la coloration de ce corps. Il en est de même entre le *di-biphénylène-éthène* qui est *rouge* et le *di-biphénylène-hexapentaène* qui est *violet-noir*. Ici nous remarquons que l'observation de Grandmougin, concernant la liaison cyclique des noyaux benzéniques avec le système des doubles liaisons, paraît avoir pour effet de renforcer l'intensité de la coloration, cette cyclisation serait donc à considérer comme *bathochrome* (du grec *bâthos*, profond et de *Khrôma*, couleur).

Il est en outre intéressant de constater que le système des doubles liaisons, rattaché aux noyaux benzéniques par une fonction qu'on peut définir comme allénique, qui est assimilable à une fonction multi-éthylénique, a également une action bathochrome.

VI

Les carbures colorés dont il a été question sont spécifiquement des substances *colorées* et *non* des substances *colorantes*.

Ces carbures ne sont qu'au premier stade de la formation d'une matière colorante. En effet d'après la théorie émise en 1876 par Otto N. Witt (*Ber.*, 9, p. 522), qui a été et qui est encore le livre de chevet des producteurs de matières colorantes, un hydrocarbure ne se colore et ne devient colorant que par l'intervention de divers groupes ou fonctions. Schématiquement la formation d'un colorant, en partant d'un hydrocarbure *incolore* (benzénique) est la suivante :

A) Hydrocarbure + chromophore = chromogène (qui est coloré, mais n'est pas encore un colorant).

B) Chromogène + auxochrome = colorant.

La désignation *chromophore* du grec *Khrôma*, couleur et de *phoros*, qui porte, veut par conséquent dire : « un groupement ou une fonction qui porte vers la coloration, qui la provoque ».

Celle de *chromogène* du grec *Khrôma*, couleur et *gennân*, engendrer, signifie substance capable d'engendrer une coloration ou une couleur.

Auxochrome, du latin *auxilium*, qui aide et du grec *Khrôma*, couleur, indique un groupement ou une fonction qui aide à former ou à produire une matière colorante.

Dans la nomenclature de Witt concernant les chromophores nous trouvons en tête la fonction éthylénique $>\text{C}=\text{C}<$ qui, comme nous

venons de le voir, provoque, incontestablement, la coloration d'un certain nombre de carbures d'hydrogène, ne renfermant que *du* carbone et de l'hydrogène.

Pour répondre à tous les cas pouvant se présenter, il y a lieu d'*ajouter* à la nomenclature des chromophores :

A) La fonction *allénique*, assimilable à une fonction multi-éthylénique ;

B) Les *doubles liaisons conjuguées* et les *doubles liaisons contiguës* ;

C) La cyclisation de *noyaux benzéniques* avec le *système des doubles liaisons* (éthylénique, etc ..).

Le *bichromate* de potasse ou de soude, substance colorée, mais ne colorant pas, peut être considéré comme un *chromogène* vu que par un sel (de plomb) il peut devenir colorant, dans ce cas le sel de plomb fait office d'*auxochrome*

L'*alizarine*, substance colorée en jaune, est également un *chromogène* et non un colorant. Elle ne devient colorant que par l'intervention de certains sels métalliques, tels que ceux d'alumine, de fer, de chrome, d'étain, etc.. qui font office d'*auxochrome* et sont à ajouter à ce groupement.

Nous pouvons encore citer l'*azo-benzène* $C_6H_5.N=N.C_6H_5$, qui est une substance nettement colorée en rouge, mais *dénuée* de toute propriété tinctoriale. Elle constitue un *chromogène* de premier ordre auquel il suffit d'introduire un *auxochrome*, tel que NH_2 , $(NH_2)_2$, $N(CH_3)_2$, $OH \rightarrow$ et en outre SO_3H pour obtenir une substance parfaitement colorante.

CONCLUSION.

La coloration de certains carbures non saturés, composés *uniquement* de carbone et d'hydrogène, n'est pas provoquée par une fonction spécifique, non prévue.

Cette coloration résulte de la règle générale qui régit la transformation de carbures (benzéniques) *incolores* en substances *colorées* et en *matières colorantes*.

Cette règle est basée :

1°) Sur l'intervention de fonctions chromophores éthyléniques, auxquelles s'apparentent celles que nous pouvons dénommer multi-éthyléniques, ainsi que les doubles liaisons, qui paraissent exercer, en outre, un effet bathochromique, de même que la cyclisation benzo-éthylénique.

2°) Sur l'intervention de fonctions auxochromes, qui, toutefois *n'interviennent pas* dans les carbures colorés dont il s'agit. Ces carbures étant des substances colorées du premier stade et non des matières colorantes.

N° 105. — Solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine; par M^{lle} M. L. JOSIEN.

(26.4.40).

L'augmentation de la solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine ne justifie pas l'hypothèse d'un sel basique soluble $\text{SO}_3,5\text{GIO}$. L'hypothèse d'un sulfate basique soluble $\text{SO}_3,2\text{GIO}$, précédemment établie, suffit à expliquer le phénomène.

La solubilité du sulfate de glucinium augmente en présence de glucine. Pour expliquer ce phénomène, Sidgwick et Lewis (1) ont été conduits à admettre l'existence d'un ion complexe $(\text{Gl}, 4\text{GIO})^{++}$.

Rappelons la méthode utilisée par les deux auteurs. Des solutions saturées de sulfate de glucinium sont additionnées de carbonate basique de glucinium; après ébullition et filtrage, elles sont agitées en thermostat, à 25°, jusqu'à équilibre. Les cristaux qui prennent naissance correspondent toujours à la formule $\text{SO}_4, \text{Gl} 4\text{H}_2\text{O}$. Dans les filtrats, les ions SO_4^{--} et Gl^{++} sont dosés et les auteurs constatent un accroissement de la solubilité du sulfate de glucinium correspondant à une molécule supplémentaire de sulfate de glucinium en dissolution pour quatre molécules d'oxyde dissoutes.

D'autre part, nos propres travaux (2) ont montré que dans des solutions non saturées de sulfate de glucinium (concentration variant entre 1/10 molécule et 2 molécules) l'addition d'un excès de glucine donne un filtrat dans lequel le rapport moléculaire $\frac{(\text{GIO})}{(\text{SO}_3)}$ tend vers 2.

Ce résultat semble en désaccord avec les conclusions de Sidgwick et Lewis. En effet, il paraît anormal que dans une solution saturée de sulfate de glucinium, en présence de glucine en quantité limitée existe un sel basique de formule $\text{SO}_3,5\text{GIO}$, tandis que dans une solution diluée de sulfate de glucinium, en présence d'un grand excès de glucine, la dissolution cesse quand une seule molécule de glucine supplémentaire a été dissoute, ce qui correspond à la formule $\text{SO}_3,2\text{GIO}$.

Cette difficulté de concilier nos résultats avec les hypothèses de Sidgwick et Lewis nous a conduit à reprendre l'étude de la solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine.

PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX.

Les mélanges étudiés sont de deux sortes. Une première série d'expériences (essais 1 à 8) comprend des solutions contenant un excès d'ions SO_4^{--} , renouvelant ainsi, mais à 13°,5, les expériences de Britton (3). Ces mélanges acides ont été obtenus soit par dissolution de cristaux de sulfate de glucinium dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique, soit par concentration et cristallisation de solution acide de sulfate de glucinium.

Un second groupe d'expériences (essais 10 à 17) comprend les mélanges basiques formés par l'addition de glucine à des solutions saturées de sulfate de glucinium contenant des cristaux en excès. Certains mélanges après détermination d'un premier équilibre nous ont servi à en déterminer d'autres par de nouvelles adjonctions de glucine.

Dans tous les cas, après filtration, les prélèvements ont été faits à la pipette. Le dosage des ions SO_4^{--} et Gl^{++} a été fait suivant la technique indiquée dans un premier mémoire.

L'ensemble des expériences a été réalisé à la température du laboratoire $13^{\circ},5$.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Les résultats sont exprimés en molécules par litre et réunis dans le tableau I.

Les erreurs d'expériences sont assez grandes. Quelques-unes atteignent 2 0/0. Les liquides sont très visqueux, ce qui entraîne de petites variations du volume prélevé.

Les résultats correspondants à des prélèvement successifs sur un même mélange ont été réunis par une accolade. Sur le graphique, nous n'avons relevé que les points relatifs, dans chaque cas, à la plus longue durée de contact,

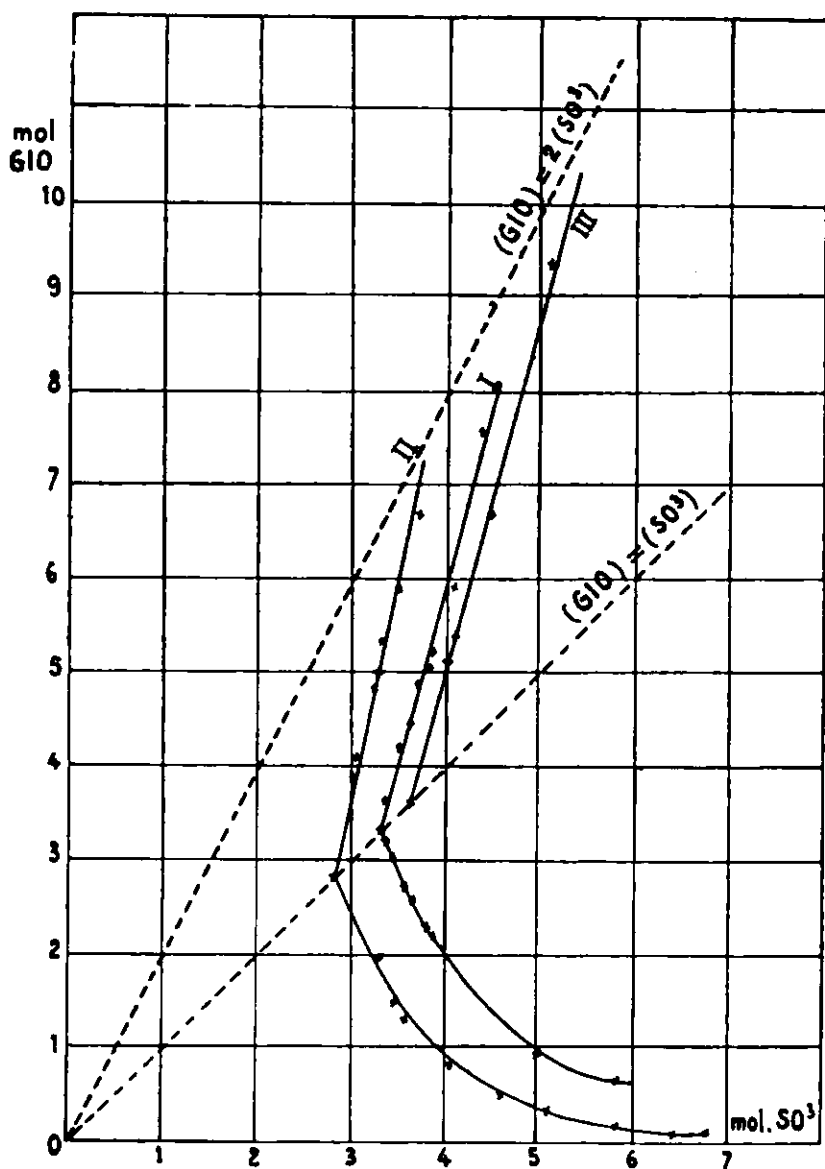
TABLEAU I.

Résultats personnels.

N° de l'essai	(SO_4) en mol. par litre	GlO en mol. par litre	Température	Durée de contact en jours
1	5,78	0,63	$13^{\circ},5$	—
2	5,05	0,94	d°	—
3	3,86	2,22	d°	—
4	3,78	2,29	d°	—
5	3,66	2,54	d°	—
6	3,57	2,74	d°	—
7	3,44	3,05	d°	—
8	3,33	3,25	d°	—
9	3,31	3,32	d°	—
10	3,38	3,61	d°	3
	3,35	3,64	d°	8
11	3,52	4,15	d°	3
	3,50	4,21	d°	8
12	3,59	4,31	d°	3
	3,61	4,48	d°	8
13	3,68	4,52	d°	3
	3,73	4,87	d°	8
	3,69	4,88	d°	15
	3,74	4,71	d°	3
14	3,75	4,91	d°	8
	3,79	5,05	d°	15
15	3,79	5,01	d°	3
	3,84	5,21	d°	8
16	3,90	5,44	$11^{\circ},5$	1
	3,97	5,73	d°	3
	4,09	5,92	d°	14
17	4,38	7,68	$13^{\circ},5$	6
	4,50	7,51	d°	22
	4,38	7,58	d°	27

Discussion des résultats.

Pour faciliter l'interprétation des résultats obtenus, nous avons été amenés à utiliser une représentation graphique de la composition des différentes solutions saturées. Pour chaque résultat, nous portons en abscisses la concentration moléculaire en SO_3 et en ordonnées la concentration moléculaire en GIO (courbe I).



De plus, pour permettre une comparaison commode avec les résultats de Sidgwick et Lewis d'une part et ceux de Britton d'autre part, nous avons porté sur un même graphique les concentrations moléculaires calculées d'après les résultats consignés dans les mémoires respectifs (tableaux 2 et 3). Une difficulté subsiste cependant car les résultats expérimentaux des auteurs anglais sont exprimés en g. de SO_3 , GI ou GIO pour 100 g. de solution. A partir de ces valeurs, nous avons tracé une première courbe complète représentant les concentrations moléculaires pour 1000 g. de solution (courbe II) tandis que, pour les résultats de Sidgwick et Lewis,

quelques densités relevées dans le mémoire original nous ont permis d'exprimer cinq concentrations en molécules par litre et de tracer un second fragment de courbe (courbe III).

TABLEAU II.

D'après Sidgwick et Lewis.

N°	Chiffres du Mémoire original			Valeurs calculées			
	Dens.			Concentrations moléculaires pour 1000 g. de solution		Concentrations moléculaires par litre	
		SO ₃ GlO 0/0	GlO 0/0	SO ₃	GlO total	SO ₃	GlO total
1	1278	29,74	—	2,830	2,830	3,617	3,617
2	1318	31,73	2,16	3,019	3,882	3,979	5,116
3	1327	32,12	2,62	3,056	4,103	4,056	5,383
4	—	33,86	4,03	3,222	4,832	—	—
5	1347	34,55	4,26	3,288	4,990	4,429	6,722
6	—	34,87	5,02	3,318	5,324	—	—
7	—	36,46	6,10	3,469	5,907	—	—
8	1416	37,48	7,73	3,566	6,655	5,050	9,424

TABLEAU III.

D'après Britton.

N°	Chiffres du mémoire original		Valeurs calculées	
	SO ₃ H ₂ 0/0	G. de GlO 0/0	Concentrations moléculaires pour 1000 g. de solution	
			SO ₃	GlO
1	—	7,152	2,858	2,858
2	12,91	4,900	3,274	1,958
3	19,17	3,800	3,472	1,518
4	22,36	3,261	3,583	1,303
5	32,04	2,057	4,089	0,822
6	40,34	1,254	4,615	0,501
7	46,59	0,846	5,089	0,338
8	55,50	0,486	5,853	0,194
9	62,02	0,234	6,417	0,093
10	66,07	0,213	6,822	0,065
11	66,10	0,206	6,822	0,062

Remarques.

1°) Les valeurs absolues de nos résultats obtenus à 13°,5 sont différentes de celles des trois auteurs anglais qui travaillaient à 25°, mais la forme générale de la courbe représentative est confirmée par l'allure identique de la courbe tracée à l'aide des résultats Sidgwick-Lewis et Britton.

2°) La courbe représente un point de rebroussement très net au moment où la composition de la solution saturée correspond à SO₃GlO, montrant ainsi l'existence et la stabilité du sulfate neutre en solution dans l'eau ou l'acide sulfurique. Notons d'ailleurs que les résultats expérimentaux obtenus pour les solutions acides sont, à la différence de température près, en bon accord avec ceux de Britton.

3°) La partie de la courbe correspondant aux solutions basiques

(rapport moléculaire $\frac{(\text{GIO})}{(\text{SO}_3)} > 1$) est très sensiblement une droite et diffère ainsi très nettement de la branche de courbe d'allure hyperbolique correspondant aux solutions acides.

L'accroissement de la solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine apparaît donc comme une fonction linéaire de la quantité de glucine dissoute et ce résultat est en accord avec l'expression de Sidgwick et Lewis : le rapport moléculaire

$\frac{\text{GIO}}{\text{SO}_4\text{Gl supplémentaire}}$ est constant.

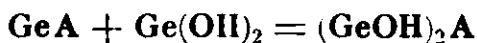
Remarquons cependant que dans le cas de solutions additionnées d'un seul coup d'un grand excès de glucine, des prélèvements successifs permettent d'observer une diminution progressive de la quantité de glucine dissoute tout d'abord (essai n° 17). Nous retrouvons un phénomène déjà signalé (2) et qui s'explique sans doute par une dissolution partiellement colloïdale de la glucine. Par contre, pour des solutions additionnées de petites quantités de glucine, la dissolution est assez régulière pour que les différents points obtenus se situent près de la droite moyenne. Il ne semble pas que l'on puisse, pour le moment, préciser davantage la cinétique de la dissolution.

4° A une même concentration en ions SO_4^{--} , correspondent deux concentrations différentes en glucinium. Ce phénomène justifie l'hypothèse de Sidgwick et Lewis sur l'existence d'un ion glucinique autre que l'ion simple Gl^{++} .

Quelle que soit la constitution de cette seconde sorte d'ion, il paraît en tout cas très vraisemblable que l'addition de glucine à une solution saturée de sulfate de glucinium a pour effet de transformer une partie des ions Gl^{++} de la solution. Les points de la courbe correspondant à $\frac{(\text{GIO})}{(\text{SO}_3)} > 1$, semblent correspondre à des équilibres entre des ions SO_4^{--} et les deux sortes d'ions gluciniques.

5° La partie rectiligne de la courbe correspondant aux solutions basiques a une pente de 4 environ. Le coefficient angulaire de la droite représentant graphiquement les résultats Sidgwick et Lewis, après transformation des concentrations en molécules par litre, a très sensiblement la même valeur.

Avant de donner notre interprétation rappelons l'argumentation de Sidgwick et Lewis. Ces auteurs, après avoir abandonné l'hypothèse d'une solution colloïdale de glucine, rejettent également l'hypothèse de la « formation d'un sel basique d'un ion $(\text{GIOH})^+$ ». Cette formation, écrivent-ils, n'expliquerait pas « la dissolution de plus d'une molécule de sel » par molécule d'oxyde et, de plus, elle « impliquerait un accroissement d'un ion pour chaque molécule d'oxyde dissoute :



et par suite un abaissement du point de congélation et une augmentation probable de la conductivité », tandis que la présence de glucine dans une solution saturée de sulfate de glucinium élève le

point de congélation et diminue la conductivité. Sidgwick et Lewis admettent ensuite une troisième hypothèse, celle d'un cation complexe $(\text{Gl}, x\text{GlO})^{++}$, comme expliquant à la fois les variations de la conductibilité et du point de congélation d'une part, l'augmentation de la solubilité d'autre part. Et les auteurs ajoutent : « Si nous pouvions supposer que la solubilité du sel normal est la même en présence du sel complexe que dans l'eau, le rapport moléculaire de l'oxyde ajouté à l'accroissement de solubilité du sel (4,14 avec le sulfate) indiquerait que l'ion complexe est $(\text{Gl}, 4\text{GlO})^{++}$ ».

Avant tout essai d'interprétation, il convient de remarquer la variation de valeur de la pente avec l'unité de base adoptée. Si on rapporte les concentrations moléculaires aux 1000 g. de solution, dans notre système de coordonnées, la pente de la droite représentative des valeurs trouvées par Sidgwick et Lewis a pour valeur 5.

$$\text{En effet, si } \frac{(\text{GlO})}{(\text{SO}_4\text{Gl supplémentaire})} = 4,$$

$$\frac{(\text{GlO supplémentaire})}{(\text{SO}_3 \text{ supplémentaire})} = 5.$$

Mais si l'on rapporte les concentrations moléculaires au litre, cette valeur tombe à 4, car les variations de densité du mélange sont très importantes. L'existence de ces deux valeurs montre déjà la difficulté d'une interprétation précise de la valeur de la pente, encore que pour des solutions ionisées, le volume paraisse une meilleure référence de base.

Quoi qu'il en soit, à partir des résultats consignés dans notre premier mémoire et des résultats contenus dans cette note, il semble qu'on peut admettre que les solutions saturées de sulfate de glucinium, tout comme les solutions diluées, tendent, en présence de glucine, vers un composé de formule globale $\text{SO}_3 \cdot 2\text{GlO}$.

En effet, dans les solutions saturées de sulfate de glucinium additionnées de glucine, Sidgwick et Lewis, pas plus que nous-même, n'ont trouvé pour le rapport moléculaire $\frac{(\text{GlO})}{(\text{SO}_3)}$ de valeur

plus grande que 2. D'autre part, rien n'interdit de supposer que la courbe représentative puisse, pour des concentrations plus élevées rejoindre la droite $(\text{GlO}) = 2(\text{SO}_3)$. Expérimentalement, il est pratiquement impossible de le vérifier, car nos solutions les plus concentrées sont déjà extrêmement visqueuses et l'on doit s'attendre à la limite à obtenir le produit vitreux que nous avons obtenu par évaporation d'une solution diluée contenant 2GlO pour 1SO_3 .

Enfin, il semble vraisemblable que la solubilité du sulfate normal SO_4Gl soit grandement influencée par la présence d'une deuxième sorte d'ions gluciniques. Si l'on tente un essai d'interprétation de la valeur de la pente dans ce sens, on trouve que trois molécules de $\text{SO}_3 \cdot 2\text{GlO}$ remplacent au point de vue solubilité 2 molécules de SO_3GlO .

CONCLUSION.

Le problème des solubilités relatives du sulfate normal et du sulfate basique de glucinium restant posé, il semble acquis d'une

part que l'augmentation de la solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine se fait avec un rythme qui n'exige pas la formation d'ion $(\text{Gl}^4\text{GlO})^{++}$, tandis que d'autre part, l'étude générale des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium montre la tendance du sulfate normal en solution à se transformer en présence de glucine en sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 2\text{GlO}$.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) SIDGWICK et LEWIS, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1926, 128, 1287.
- (2) PUCHE et JOSIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1^{er} Mémoire, 1940.
- (3) BRITLON, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1925, 127, 2120.

(Facultés Libres de Lille).

N° 106. — Obtention chimique de quelques métaux réfractaires: par Raymond LAUTIÉ.

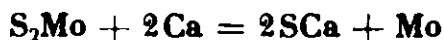
(1.5.40).

Obtention du chrome, du molybdène, du tungstène et du vanadium par des réducteurs gazeux et solides. Dans ce cas, le calcium est recommandé. On peut aussi préparer directement le sodium dans l'appareil même de réduction et ainsi simplifier la manipulation, l'alcalin réagissant au fur et à mesure de sa formation sur le sulfure ou l'oxyde convenable.

Considérations sur la méthode de réduction par le calcium dans le cas général. Extension de la loi de volatilité de Berthollet, préparation des fluorures et des carbonates par application des lois de Berthollet.

Dans un précédent mémoire (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, t. 6, p. 1243), j'avais indiqué l'isolement du molybdène, du tungstène et du vanadium par action des métaux alcalins et alcalino-terreux — sodium et calcium — sur certains oxydes ou mieux sur les sulfures.

Par exemple :



Comme le sulfure de molybdène et le molybdène sont pratiquement infusibles dans les conditions de l'expérience, je ne perds pas de ces produits. Il n'y a en fait qu'une perte légère en calcium par vaporisation. Elle serait plus importante avec le sodium. La méthode conduit à du métal pulvérulent, qui est lavé à l'alcool pour éliminer le léger excès de réducteur, ensuite à l'eau bouillante et riche en sels ammoniacaux pour dissoudre le sulfure alcalin ou alcalino-terreux et enfin à l'eau distillée tiède pour achever l'élimination des traces de sulfures. Ayant opéré avec un peu plus de réducteur que ne l'exige la réaction théorique, je n'ai pas de sulfure de molybdène comme impureté. La volatilité des anhydrides chromique et molybdique élimine ces corps d'une réaction semblable à celle indiquée

plus haut. Par contre, je peux remplacer les sulfures, par le sesquioxyde de chrome, par le bioxyde de molybdène, par l'anhydride tungstique, par le pentoxyde de vanadium. La méthode au calcium qui est générale, donne, avec ces restrictions, un bon rendement, souvent supérieur à 95 0/0. De plus, le métal obtenu est facile à purifier. En remplaçant le calcium par le fer, le zinc, le magnésium ou l'aluminium, les opérations de purification sont moins commodes ou ne permettent pas d'éliminer complètement le réducteur parce qu'il y a combinaison de celui-ci avec le métal à produire. C'est le cas du fer qui donne des « ferros », utilisés d'ailleurs industriellement. Par contre, la méthode au calcium ou au sodium est moins facile à manier que les précédentes parce que le réducteur est très actif, susceptible de donner des explosions au contact de l'eau. C'est pourquoi la matière première utilisée et l'appareil sont soigneusement desséchés avant l'introduction du réducteur. De plus le prix de ce dernier est plus élevé. L'avantage du calcium sur le sodium tient à ses moins grandes fusibilité et volatilité et qu'à poids égal, il réduit plus de matière première.

J'ai essayé aussi la réduction par le carbure de calcium parce que plus commode à manipuler et bien moins coûteux que le calcium.

Par exemple :



La réaction marche bien et même avec les divers oxydes et les molybdates.



Mais elle ne conduit pas à du métal pur, parce que le carbure de calcium est impur et aussi qu'il tend à se faire des carbures de molybdène. Il faut encore rigoureusement dessécher. Ces remarques s'appliquent aussi au chrome, au tungstène et au vanadium. Si l'on ne recherche pas dans tous ces cas un métal de grande pureté, cette méthode est simple, et plus facile à conduire que la précédente. Après réaction, le lavage se fait à l'alcool à 90° pour détruire l'excès de carbure de calcium, puis à l'eau chargée de sels ammoniacaux et tièdes, puis à l'eau suffisamment chlorhydrique et enfin à l'eau distillée bouillante pour éliminer les sulfures, la chaux et en dernier lieu les réactifs de lavage. Le carbone très absorbant, obtenu dans ces préparations, s'élimine facilement de la poudre très dense par décantations sous courant d'eau qui l'entraîne. Ce carbone pulvérulent est un décolorant puissant, un absorbeur de gaz et un catalyseur par exemple d'hydrogénation.

Le molybdène obtenu est pulvérulent. Sa densité à 20° oscille de 9,9 à 10,1. Elle est donc toujours un peu inférieure à la normale (10,230). Sa pureté ne dépasse qu'exceptionnellement 98 0/0. On trouve des traces de fer. Avec les autres métaux, mêmes opérations de lavage et mêmes résultats sur la pureté. A 20°, la densité du chrome va de 6,5 à 6,7 au lieu de 6,921 ; celle du tungstène de 18,8 à 19,0 au lieu de 19,305 ; celle du vanadium de 5,5 à 5,7 au lieu de 5,869. J'ai déterminé toutes les densités de référence sur le métal pur,

fonda puis refroidi lentement à 20°. Il provenait de la réduction par l'hydrogène d'oxydes convenables.

Il m'a paru bon de recourir à des méthodes parfois plus économiques, toujours plus commodes au point de vue expérimental que celle au calcium bien qu'elle fournisse directement un métal à plus de 99,8 0/0 de pureté. La réduction par l'hydrogène est excellente mais chère. Dans le cas du molybdène, je pars de l'anhydride molybdique pur que je chauffe lentement jusqu'à 400°, avec l'ammoniac, ou l'oxyde de carbone, ou le gaz à l'eau, ou les hydrures de carbone légers (point d'ébullition inférieur à 100°), tous plus économiques que l'hydrogène, et j'arrive ainsi au bioxyde de molybdène. Ce degré de réduction atteint, je poursuis la réaction avec l'hydrogène pur en élevant la température graduellement jusqu'à 700-800°. Ainsi j'obtiens du molybdène pur directement, avec un excellent rendement car j'ai évité la volatilité de l'anhydride molybdique sensible dès 500°. Si l'on ne craint pas d'effectuer de nombreux lavages à l'eau bouillante ou légèrement chlorhydrique, on peut partir de molybdates alcalins ou même alcalino-terreux.

Le paramolybdate d'ammonium convient bien. Dès 100°, on a un mélange d'anhydride molybdique, de bioxyde de molybdène et un départ d'ammoniac. A 300°, tout l'ammoniac est éliminé. Avec ce sel, le lavage est donc inutile comme dans la préparation à partir de l'anhydride molybdique. Les sulfures de molybdène seront plutôt oxydés préalablement. Leur réduction directe par l'hydrogène n'est pas intéressante. Avec les molybdates alcalino-terreux, la réduction s'avère un peu plus difficile qu'avec les molybdates alcalins. Les lavages doivent être plus poussés. J'emploie aussi le molybdate mercurique car le mercure s'élimine totalement ; par contre le molybdate de plomb est moins pratique, la séparation du mélange « plomb-molybdène » étant délicate.

L'utilisation exclusive de l'oxyde de carbone n'est pas à recommander car il se forme des carbures de molybdène à la température nécessaire pour atteindre le métal. Le même défaut apparaît encore avec les carbures d'hydrogène même très légers. L'ammoniac est au contraire acceptable dans ces conditions. Il se forme alors de l'eau, de l'azote et de l'hydrogène.

Des azotures de molybdène ne me semblent pas s'être produits. S'ils existent, ils sont à l'état de traces, pratiquement insaisissables par les méthodes chimiques et physiques courantes. La réduction directe d'oxydes de molybdène par le charbon réalisée dès 1788 par Hjelm et souvent répétée depuis (Bucholtz, Moissan...) ne donne qu'un molybdène impur contenant jusqu'à 4 0/0 de carbone combiné. Sous cette forme directe, même en utilisant un charbon très pur, elle ne convient pas pour la production du métal utilisé dans l'industrie des lampes électriques. La réduction par Stavenhagen (1899) de l'anhydride molybdique par l'aluminium est plus intéressante. Biltz et Gastner (1906) l'ont mise au point. Il est toujours difficile d'éliminer tout le réducteur. En poussant très loin la pulvérisation du métal produit, puis en le soumettant à des attaques répétées à l'acide chlorhydrique, je suis arrivé à diminuer notablement les impuretés. La réduction par le zinc a les mêmes avantages

et les mêmes défauts. La réduction par le magnésium est trop coûteuse. Il en est de même avec le glucinium. Le fer ne convient pas parce qu'il se combine avec le molybdène. En résumé, les réducteurs les meilleurs sont les *réducteurs gazeux* : hydrogène, ammoniac, finissant le plus souvent une réaction poussée jusqu'à 400-500° par l'oxyde de carbone, par le méthane ou des dérivés analogues ou par le gaz à l'eau, et les *réducteurs solides* : alcalins et alcalino-terreux. Dans tous les cas, il est nécessaire de partir d'une matière première et de réactifs purs. Avec le chrome, le tungstène et le vanadium, je retrouve l'ensemble des défauts et des résultats positifs précédents. Pour le chrome, on doit partir des sulfures, du sesquioxyde, de chromates ou de bichromates alcalins ou alcalino-terreux mais pas de l'anhydride trop volatil ou du chromate d'ammonium qui conduirait à un sesquioxyde trop léger, facilement entraîné par le courant gazeux. Ces deux difficultés ne se retrouvent pas dans le cas du tungstène et du vanadium. Pourtant bien qu'ici la volatilité des anhydrides tungstique et vanadique soit négligeable, je conseille encore la réduction gazeuse en deux temps : une première réduction limitée au-dessous de 450-500°, par l'oxyde de carbone, ou le gaz à l'eau, ou les carbures d'hydrogène à bas point d'ébullition, ou l'ammoniac, suivie d'une réduction totale à 700-800° par l'ammoniac ou par l'hydrogène.

Le fer conduit à des « ferros ». Tous ces ferros sont détruits très lentement à froid ou dans quelques heures à 60°, par les solutions aqueuses même étendues de permanganate de potassium avec formation de bioxyde de manganèse et de sels de potassium des anhydrides de chrome, de tungstène, de molybdène et de vanadium. Résultats voisins avec les ferronickels, les ferromanganèses et les ferroaluminiums.

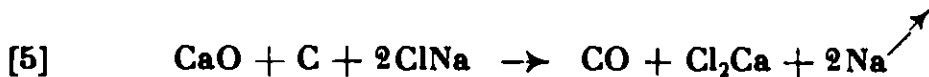
L'emploi de réducteurs alcalins ou alcalino-terreux est séduisant si la manipulation de ces éléments est pratique. Parmi eux, pour des raisons de prix et de commodité, j'utilise seulement le sodium et le calcium. Il faut alors noter que 40 g. de ce corps font la même réduction que 46 g. de sodium. Comme les manipulations sont assez délicates, il convient d'obtenir le réducteur dans l'appareil lui-même. Les réactions d'Hackspill (1913) conviennent dans mes conditions :

[4]

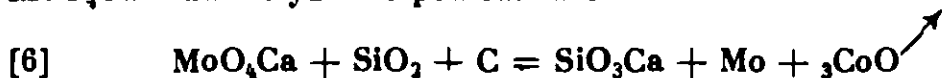


Malgré que la chaleur de chloruration du sodium l'emporte sur celle de chloruration du fer, la réaction a lieu en raison du déplacement de l'équilibre par la volatilité du sodium qui ainsi s'élimine. Elle n'est notable que dans le vide et à 700-800°. Le mélange précédent est placé dans une capsule de fer proche de celle contenant les sulfures de molybdène ou le bioxyde de molybdène ou le molybdate alcalin. Je fais le vide dans l'appareil, en élevant la température jusqu'à 900°. Les vapeurs de sodium aussitôt réagissent sur le dérivé molybdique, maintenant ainsi un vide suffisant et déplaçant l'équilibre [4]. Un peu de chlorure ferreux tend à être entraîné avec des traces de chlorure alcalin. Le lavage du produit réduit se fait à l'alcool à 90° et à l'eau bouillante. Mêmes résultats avec les composés

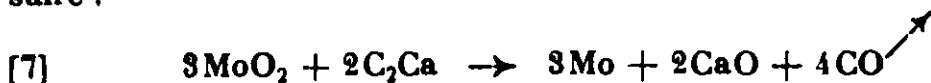
de Cr, W et V. Il n'y a pas avantage à remplacer ClNa par Na(OH) ou CNa . Par contre, je gagne encore en pureté en remplaçant les réactifs précédents par ceux de la réaction suivante :



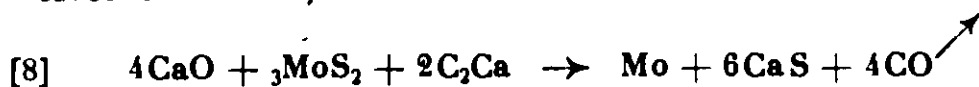
Imposée par la volatilité simultanée de l'oxyde de carbone et du sodium. Celui-ci est absorbé par la matière molybdique déplaçant ainsi l'équilibre. Le maintien d'un vide partiel accélère cette réaction, en éliminant en plus l'oxyde. On peut utiliser MoO_2 , MoS_2 , MoO_4Ca ou MoO_4Na_2 . Le mélange direct « silice + charbon » conduit avec MoO_4Ca à du molybdène peu carburé :



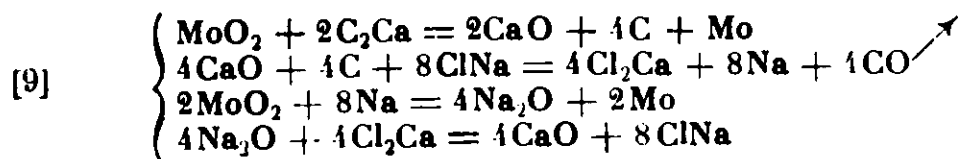
Certes pour ce molybdate le carbone seul suffirait; mais la présence de la silice permet une réaction plus rapide, plus régulière, à température plus basse sans formation trop notable de carbures de molybdène. Dans le cas de la réduction par C_2Ca ([2]), le carbone réagirait sur les produits molybdiques s'il y avait insuffisance de C_2Ca , avec dégagement d'oxyde de carbone et formation partielle de carbures molybdiques. J'évite la formation de carbone, j'atténue beaucoup la production des carbures et par conséquent, j'accrois de toutes les façons le rendement, par une addition importante de chlorure de sodium anhydre ou desséché suffisamment. Malgré que ce corps n'intervienne pas en définitive dans la réaction globale, j'en mets environ deux fois plus que du carbure de calcium nécessaire :



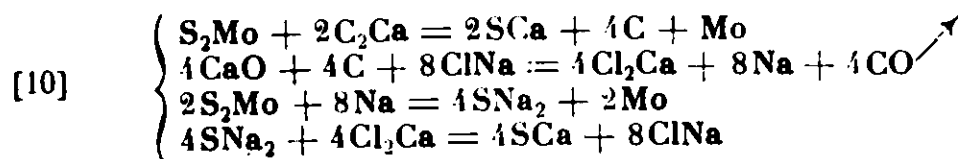
Avec les sulfures, l'addition de chaux vive est nécessaire.



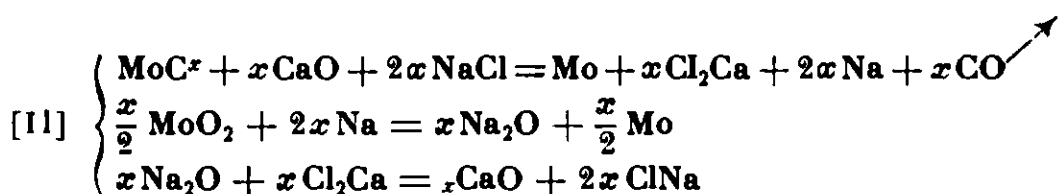
Le caractère endothermique de ces réactions est contrebalancé par la volatilité de l'oxyde de carbone. Le rôle du chlorure de sodium peut s'expliquer de bien des façons. D'abord par :



et pour les sulfures :



ou bien ensuite par attaque des carbures de molybdène.



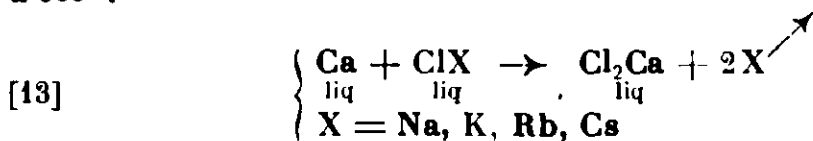
Quoi qu'il en soit, la quantité des carbures de molybdène produits est nettement diminuée et le carbure de calcium est surtout bien mieux utilisé. Je retrouve un rôle assez analogue du chlorure de sodium desséché dans le cas des ferromolybdènes pulvérisés très finement. Il suffit en effet d'ajouter à leurs poudres du chlorure alcalin en grand excès, vers 900°, pour les appauvrir considérablement en fer parce que :



Ceci explique aussi pourquoi le molybdène dérivant des méthodes précédentes ne contient plus du fer.

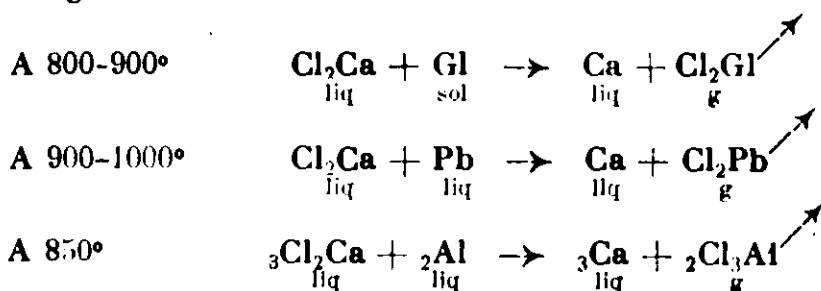
Les alcalins et les alcalinoterreux à part, le calcium est, dans les combinaisons simples — oxydes, hydroxydes, chlorures, sulfures, carbonates... — le plus réactif de presque tous les éléments. De plus, il est peu volatil : P. F. = 840° ; P. E. = 1439°. Pour ces raisons, à une température convenable, il déplace avec un bon rendement, la plupart des autres atomes, de leurs combinaisons simples : Gl, Mg, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, An, Ni, Co, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, U, Ti, Zr, Ct. . .

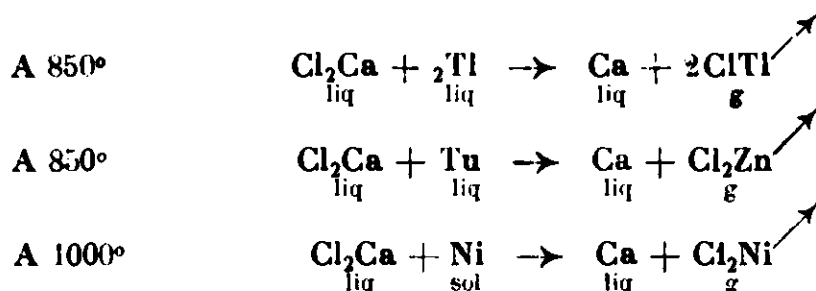
Il faut excepter pourtant des oxydes de terres rares comme le sesquioxyde de lanthane et aussi le bioxyde de thorium. Les exceptions relatives aux alcalins sont supprimées à température convenable grâce à la loi de volatilité de Berthollet (voir les travaux d'Hakspill). Le lithium mis à part, car les points d'ébullition de ce métal et de son chlorure sont trop voisins de celui du calcium, on a à 900° :



On peut remplacer l'ion chlore par les anions Br ; I ; CN ; OH. En choisissant bien la température, j'élimine aussi Mg à (1110°) ; Zn (à 907°) ; Cd (à 767°) par volatilité.

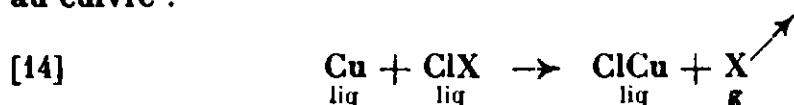
Inversement, la règle de volatilité de Berthollet permet de prévoir des inversions conduisant au contraire à la formation du calcium malgré l'endothermicité de la réaction :



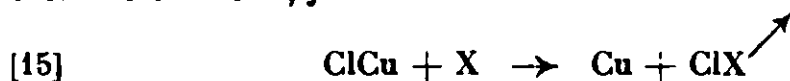


En réalité, les réactions ne sont pas aussi simples, suivant les proportions des réactifs. Par exemple, on peut obtenir de véritables combinaisons entre le calcium et l'autre métal. Ces alliages sont qu'il est parfois fort difficile et même impossible d'extraire pratiquement l'alcalinoterreux. En somme, les réactions précitées sont du type de [4] où ClNa est remplaçable par ClX de [13], ou mieux par ClX qui n'ait pas un point d'ébullition inférieur à X et supérieur à Fe et où X ne bout pas plus haut que le P. E. de Cl_2Fe , soit 1023° . Donc X ne peut être le lithium (P. F. = 1336°). Il est tout autre alcalin, le cadmium, le mercure... En remplaçant Fe par Mg , j'élève la limite supérieure à 1110° (P. E. de Mg , car P. E. de Cl_2Mg = 1412°); par le cuivre, à 1366° (P. E. de ClCu).

La réaction peut alors s'appliquer avec un excès de ClX par rapport au cuivre :



aux alcalins (lithium exclus), aux alcalinoterreux (calcium exclus), etc. Par contre et en prenant un excès de métal X par rapport au chlorure cuivreux, j'ai la réaction inverse :



avec Gl (600°); Sb (400°); Bi (600°); Al (400°); Tl (900°); Zn (800°); Ni (1000°); Fe (1100°); Mn (1200°); Co (1100°). Le prix mis à part, le cuivre est remplacé avantageusement par l'argent et j'isole alors le cadmium.

Ainsi les règles de Berthollet trouvées initialement dans les solutions aqueuses, s'étendent aux corps non dissous, solides et liquides. De plus elles restent valables dans les solvants autres que l'eau : alcools, esters, éthers-oxydes, carbures d'hydrogène, cétones, pyridine..., etc... Ces cas sont importants car l'hydrolyse empêche parfois la production de corps définis. L'alcoolyse est au contraire très souvent moins accentuée. La méthode par exemple s'applique bien aux carbonates les plus divers. Parmi tous ceux-ci, seuls ceux de rubidium et de césium sont solubles dans les alcools éthylique et méthylique absolus. L'alcool éthylique est encore aujourd'hui le solvant le plus intéressant. Je le déshydrate sur le carbonate de potassium anhydre puis sur le sulfate de cuivre anhydre. Pour vérifier le degré d'hydratation, j'utilise une méthode assez sensible et qui s'applique aux cétones et aux alcools. Je prends 20 cm^3 du solvant à 20° et y fais tomber goutte à goutte avec une burette

graduée du tétrachlorure de carbone en agitant bien, *jusqu'à l'apparition d'un louche persistant*. Celui-ci obtenu, je lis le nombre de cm^3 versés de tétrachlorure et je vois à quoi il correspond sur un graphique ou dans un tableau préalablement construit à la température du dosage, par application de cette méthode de louche avec le réactif précité sur des mélanges connus de l'alcool considéré et d'eau. Cette manière de doser l'eau s'avère rapide et correcte. A 20° je trouve que 100 cm^3 d'alcool éthylique absolu dissolvent $0,71 \text{ g.}$ de CO_3Rb_2 et $11,02 \text{ g.}$ de CO_3Co_2 . En pratique, j'utilise seulement ce dernier corps. Les iodures métalliques et organiques sont très solubles dans l'alcool. Les bromures le sont souvent moins et les chlorures parfois presque pas. Pourtant les chlorures suivants sont très solubles : ClCs ; Cl_2Cu ; Cl_2Co ; Cl_2Fe ; Cl_3Fe ; Cl_2Mg ; Cl_2Gl ; Cl_2Hg ; Cl_5Mo ; Cl_2Ni ; Cl_3Sm ; Cl_3Tb ; Cl_4Th ; Cl_2Sn ; Cl_4Ti ; Cl_3Y ; Cl_2Zn ; Cl_4Zr . Tous ces chlorures s'obtiennent bien par la réaction classique du chlorure d'acétyle CH_3COCl sur l'oxyde anhydre. Très peu de fluorures sont solubles. (F_2Gl ; F_3As ; FNH_3). Quelques iodures sont insolubles (I_2Pb ; ICu ; IHg). Peu de cyanure sont solubles. En ce qui concerne le césium, CO_3Cs_2 , CO_3HCs , ClCs , BrCs , ICs , $(\text{HO})\text{Cs}$ sont solubles, alors que SO_4Cs_2 ; FCs et NO_3Cs ne le sont pas.

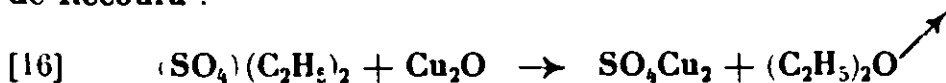
En conséquence, une solution alcoolique d'un iodure ou d'un chlorure soluble, au contact d'une solution alcoolique de carbonate acide ou neutre de césium, précipite le carbonate acide ou neutre correspondant. En général, il n'y a pas de molécules d'alcool fixées aux carbonates neutres et le degré de valence est conservé. Si le mélange des solutions alcooliques se fait *lentement*, j'obtiens souvent des carbonates cristallisés. Avec CO_3HCs , il arrive qu'il ne précipite pas le carbonate acide mais au contraire *neutre* et que du gaz carbonique entre en solution ou se dégage. Il est bon d'opérer avec un léger excès de CO_3Cs_2 pour n'avoir en solution après réaction, que du ClCs ou ICs avec un peu de CO_3Cs_2 . Je récupère alors facilement tout le césium. J'obtiens ainsi les carbonates de : Am , Li , Na , K , Gl , Mg , Ca ; Sr ; Ba ; Bi_3 ; Tl_1 ; Zn ; Cd ; Hg_2 ; Cu_2 ; Ni ; Co ; Fe_3 ; Fe_2 ; Mn_2 ; Th_4 ; Y_3 ; Ce_3 . L'oxalate neutre de césium étant soluble dans l'alcool (2830 g. par litre) contrairement à la plupart des autres oxalates, j'obtiens de la même manière, les oxalates de : Am ; Li ; Na ; K ; Rb ; Mg ; Ca ; Sr ; Ba ; Al ; Fe_2 ; Zn ; Cd ; Hg_2 ; Cu_2 ; Ag ; Bi_3 ; Tl_1 ; Ni ; Co ; Th_4 ; U ; Y_3 ; Cl_3 ; La ; Nd ; Yb ... A partir des carbonates et souvent des oxalates, il est possible d'obtenir par réaction avec les acides ou leurs anhydrides, des sels purs. Par grillage des carbonates et des oxalates, on peut aussi préparer des oxydes métalliques purs. Dans le cas des fluorures, *pratiquement deux seulement sont solubles dans l'alcool absolu*. Ce sont GlF_2 et NH_4F . Donc suivant la même technique que pour les carbonates, il est possible dans l'alcool, de précipiter bien des fluorures tels que ceux de Li ; Na ; K ; Rb ; Cs ; Ca ; Sr ; Ba ; Mg ; Al ; In ; Tl_1 ; Fe_3 ; Fe_2 ; Mn_3 ; Mn_2 ; Ni ; Co ; Zn ; Cd ; Hg_2 ; Cr_3 ; Cr_2 ; Cu_2 ; Ag ; V_3 ... On peut utiliser ici les nitrates car $(\text{NO}_3)_2\text{Gl}$ est soluble.

La préparation de CO_3Cs_2 à partir de ses halogénures est simple. Je dissous par exemple de la soude dans l'alcool absolu que je

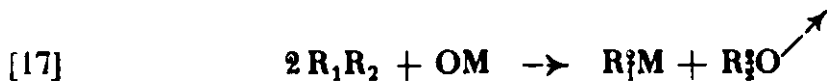
mélange à la solution alcoolique de ClCs. Le chlorure de sodium précipite. Dans la liqueur filtrée, riche en (Ho)Cs, j'injecte du gaz carbonique. L'excès de soude précipite sous forme de carbonate. Celui de césium, resté dissous, est isolé par évaporation de la solution filtrée et puis chauffé. La méthode peut encore s'appliquer à BrCs mais non plus à ICs car INa est soluble. Il faut préalablement déplacer l'iode par l'acide chlorhydrique gazeux ou le chlore.

L'oxalate de césium s'obtient directement par action de l'acide oxalique sur l'hydroxyde de césium provenant par exemple du grillage du carbonate. Le fluorure de glucinium provient de la réaction entre le fluorure de sodium et le sulfate de glucinium. Après évaporation à sec de la solution aqueuse, je reprends par l'alcool. Seul le fluorure de glucinium entre en solution.

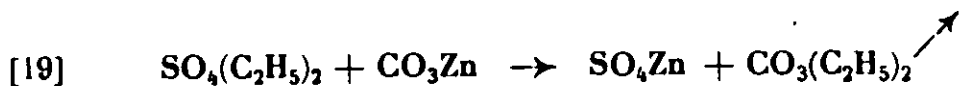
Un autre exemple de la loi de Berthollet est fourni par la réaction de Recoura :



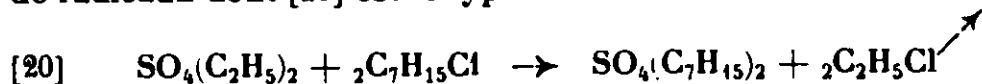
J'ai montré ici même qu'elle était beaucoup plus générale. D'après mes recherches, un ester R_1R_2 où R_1 est le radical acide (en général SO_4 ; PO_4 ; CH_3CO_2 ; AsO_4) agit sur un acide OM (M étant un métal) pour donner le sel R_1M et l'étheroxyde R_2O ;



à condition qu'à la température de l'expérience, les trois corps R_1R_2 ; OM et R_1M soient stables et peu volatils par rapport à R_2O , (c'est bien le cas quand OM est Cu_2O ; CuO ; Pb_2O ; ZnO ; et que R_1R_2 est l'acétate, le sulfate ou le phosphate d'éthyle; ce ne serait pas celui du chlorure d'éthyle) et que R_2O soit éliminé par distillation. Je peux remplacer l'oxygène de l'oxyde métallique par le soufre et l'arsenic, de même que par un halogène ou l'anion carbonique :



La méthode permet donc la production simultanée de sels métalliques et d'esters ou d'étheroxydes. A signaler aussi les changements de radicaux dont [20] est le type :



Alors que [16] ou [18] permettent d'obtenir les sulfates, les phosphates et les acétates cuivreux et cuivriques, je ne peux atteindre que l'iodure cuivreux et non cuivrique qui se décompose aussitôt formé. D'une façon générale, dans toutes les réactions des types [17], [18], [19] et [20], il y a intérêt à élever la température de réaction sans éliminer R_1R_2 . Pour éviter alors sa distillation même partielle, j'opère sous pression. Il ne me paraît pas nécessaire de dépasser 2

à 2,5 atmosphères. Il est rare au contraire qu'un vide partiel soit à maintenir. Ceci pourtant a lieu avec certains corps décomposables par la chaleur tels que des iodures. La réaction [16] de plus, semble accélérée si j'élimine l'étheroxyde par maintien d'un vide de 2 à 3 cm. de mercure.

CONCLUSIONS.

L'obtention des métaux réfractaires Cr, Mo, W et V a lieu commodément et économiquement par réduction partielle à 400-500° des oxydes convenables par l'oxyde de carbone, le gaz à l'eau, ou les carbures d'hydrogène légers, l'acide oxalique, l'oxalate d'ammonium et le carbonate d'ammonium en grand excès (mais pas par l'hydrogène sulfuré ou l'anhydride sulfureux), suivie d'une réduction totale par l'hydrogène pur à plus de 700° ou l'ammoniac. En opérant ainsi, j'économise de l'hydrogène sans former des carbures ou des azotures métalliques et j'évite la volatilité de certains oxydes. La réduction par le sodium et surtout le calcium, corps aujourd'hui industriels, des sulfures ou des oxydes, ainsi que par le carbure de calcium en présence de sel marin, conduit à des métaux purs. Les réactions basées sur la loi de volatilité de Berthollet-Hackspill, facilitent sérieusement la manipulation. D'ailleurs cette loi est d'une grande généralité et permet maintes méthodes de fabrication de corps.

(Institut Chimique de Montpellier, 28 Avril 1940)

N° 107. — Note au sujet de la classification des divers isotopes naturels; par Raymond LAUTIE.

(4.5.1940.)

Tout isotope de poids atomique pair a un numéro atomique pair (précision 2,5 0/0). Tout isotope de numéro atomique impair a un poids atomique impair. Les inverses ne sont pas forcément vrais. Les lois de transformation α et β radioactives s'appliquent à un grand nombre d'isotopes.

Sur les 273 isotopes naturels des 83 éléments pratiquement non radioactifs (j'élimine ainsi des corps tel que le radium) connus aujourd'hui sur les 92 possibles (en réalité, j'estime qu'il y en a 104 d'après ma classification électronique : *Bull. Soc. Chim.* 1939, 680), j'ai pu montrer que 157 ont des poids pairs et 116 des poids impairs. A 24,2 0/0 près dans le cas général, j'ai trouvé que :

[1]

$$P = Z + 2x$$

avec (x) nombre entier, positif, plutôt impair. A 5,2 0/0 près, j'obtiens la vérification de [1] pour les isotopes dont l'abondance égale ou dépasse 23 0/0. (R. Lautié : 1938, 5, 696 — 1939, 6, 387.

1429 — 1940, 7...). Autrement dit, le noyau central de l'isotope est constitué par Z protons et (x) couples de neutrons non combinés à des positions. La charge positive Z de ce noyau est neutralisée par Z électrons qui gravitent autour suivant des orbites elliptiques. Les 273 isotopes sont classables par groupe du type général :

$$[2] \quad P = 2Z + 4n + a$$

Chaque droite P, Z obéissant à [2], a pour constantes : 1° (n) dont la valeur oscille depuis (-1) jusqu'à $(+14)$; 2°, (a) qui ne peut prendre que les valeurs 0; 1; 2 et 3. La droite admettant $n = a = 0$, représente une droite minima de grande stabilité dont les isotopes sont exclusivement des condensations d'atomes de deutérium : ${}^2_1\text{D}$; ${}^4_2\text{He}$; ${}^6_3\text{Li}$; ${}^9_4\text{B}$; ${}^{12}_6\text{C}$; ${}^{14}_7\text{N}$; ${}^{16}_8\text{O}$; ${}^{20}_{10}\text{Ne}$; ${}^{24}_{12}\text{Mg}$; ${}^{28}_{14}\text{Si}$; ${}^{32}_{16}\text{S}$; ${}^{36}_{18}\text{Ar}$ et ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ et parfois d'hélium puisque cet atome est envisageable comme l'union de deux atomes de ${}^2_1\text{D}$.

Sauf pour ${}^1_1\text{H}$, j'ai : $14 \geq n \geq 0$. Chaque droite définie par [2] admet plus de deux isotopes en général et moins de dix-sept. Pareille classification donne alternativement un groupe de P pairs et un groupe de P impairs. Elle met aussitôt en évidence qu'à des P pairs correspondent des Z pairs. Sur les 157 P pairs, je ne trouve que quatre exceptions : ${}^1_1\text{H}$; ${}^6_3\text{Li}$; ${}^9_4\text{B}$; ${}^{14}_7\text{N}$, toutes concentrées parmi les six premiers isotopes de la première droite (premier groupe pair), ce qui correspond à une précision de 2,5 0/0 environ. J'élimine volontairement ${}^{40}_{19}\text{K}$ d'abondance 0,01 0/0 parce que je doute de son existence. L'inverse à cette règle — à un Z pair correspond à un P pair — n'est pas toujours vérifiée. Aux 116 P impairs correspondent à peu près autant de Z pairs qu'impairs. Autrement dit, les exceptions à la règle [1] s'accumulent dans ce second cas. La remarque importante qui veut qu'à un P pair corresponde un Z pair, vérifie ma règle. Deux isotopes à P pairs, d'un même groupe défini par [2], dont la différence atomique vaut deux, ont une différence pondérale égale à quatre et inversement. Donc à partir de l'isotope le plus lourd du groupe, je déduis tous les autres *exclusivement* par pertes de noyaux d'hélium suivant en cela la règle de Soddy-Fajans-Russel des transformations radioactives du type de rayonnement positif (α).

Exemple : ligne $P = 2Z + 4(2) + 2$.

Z	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Tr	Nb	Mo	Ms	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		
P	70		74		78		82		86		90		94		98		102		106		

Dans le cas où je n'impose plus à P' et P d'être sur la même droite, je constate en partant de P, Z que j'obtiens ou $Z + 4$; $P + 4$ ou Z ; $P - 4$ ou ces deux isotopes à la fois. Les quatre exceptions signalées plus haut étant mises à part, les divers isotopes pairs dérivent des 27 isotopes pairs à poids maximum dans chaque ligne, par simple dégradation α . Pour les P impairs, les exceptions sont nombreuses. Comme conséquence, je déduis qu'*aucun isotope à poids pair ne peut être déduit d'un autre par transformation négative β* .

Je dois conclure aussi qu'un isotope à Z impair ne saurait avoir un P pair. D'où la règle nouvelle : *à un Z impair correspond seulement un P impair*, aux quatre exceptions près déjà indiquées. L'inverse n'est pas forcément vrai.

Dans le cas des transformations β , j'ai $P' - P = 0$ et $Z' - Z = 1$. Il faut donc qu'un seul des deux isotopes n'obéisse pas à ma règle [1]. Si P' est pair, P , Z' et Z l'étant aussi, il y a donc impossibilité de satisfaire simultanément $P' - P = 0$ et $Z' - Z = 1$ et par conséquent l'émission β n'existe pas. Si P' est impair, alors P l'est aussi. Ou bien Z' est impair et alors Z ne satisfait pas à ma règle. Ou bien Z' est pair désobéissant à ma règle et alors Z est impair et la suit. Autrement dit, toute transformation β n'est possible que *s'il entre en jeu un isotope à Z pair, faisant exception à ma règle*. Comme il y a autant de Z pairs qu'impairs et que ma règle est assez bien vérifiée, les transformations α l'emportent sur les transformations β .

L'ensemble des résultats précédents est résumé par le schéma suivant où les chiffres désignent le nombre d'isotopes à Z pairs et impairs, à P pairs et impairs :

273	{	157	{	152 P pairs à Z pairs	suivent	$P = Z + 2x$	} 66 exceptions
				5 P pairs à Z impairs	ne suivent pas	—	
				61 P impairs à Z pairs	ne suivent pas	—	
		116	{	55 P impairs à Z impairs	suivent	—	
837	{	43 Z pairs donnant 213 P		{	152 P pairs	vérifiant	$P = Z + 2x$
				{	61 P impairs	ne vérifiant pas	—
		40 Z impairs donnant 60 P		{	55 P impairs	vérifiant	—
				{	5 P pairs	ne vérifiant pas	—

Conclusions

1°. — Tout isotope à poids pair admet un numéro atomique pair.

2°. — Tout isotope à numéro atomique impair admet un poids atomique impair.

3°. — La plupart des isotopes peuvent se déduire entre eux par transformation radioactives des types α et β , le premier mode prédominant sur le second.

4°. — La transformation β n'est possible qu'avec des éléments à poids impairs, pourvu que l'un des deux isotopes ait un numéro atomique pair et par conséquent ne satisfasse pas à ma règle « neutronique ».

5°. — La transformation α n'est possible qu'avec deux isotopes satisfaisant simultanément ma règle ou simultanément ne la satisfaisant pas.

6°. — Deux isotopes d'abondance maxima dans l'atome (les P_2 des mémoires cités) dont la différence pondérale vaut quatre, ont une différence de numéros atomiques égale à deux, satisfaisant ainsi ma règle. Pas d'exception. L'inverse est pas vrai.

BIBLIOGRAPHIE

Chemie der Zucker und Polysaccharide, par le professeur Fritz MICHEEL, Université de Münster, 400 pages, Akademische Verlagsgesellschaft. M. B. H., Leipzig, 1939, 9 tableaux de formules et 7 tables de constantes.

Ce livre sur la Chimie des sucres et des polysaccharides est divisé en 6 parties : I. Monosaccharides. II. Oligosaccharides, III. Polysaccharides, IV. Cyclites et cycloses, V. Etat naturel, préparation et emploi technique des principaux hydrates de carbone (et quelques-uns de leurs dérivés). Chacune de ces parties est à son tour divisée en nombreux chapitres et sous-chapitres dans lesquels il est aisé de trouver les corps auxquels on s'intéresse particulièrement. Le texte est clair, précis et d'une lecture facile. Après avoir lu le livre de Micheel, on s'aperçoit qu'on ne peut mieux le résumer qu'en traduisant une partie de sa préface.

« Dans ce livre on a cherché à donner une vue d'ensemble de toute la chimie des hydrates de carbone, surtout en ce qui concerne les relations générales, le développement historique et les preuves de configuration et de constitution. Le chapitre le plus important est celui de la chimie des sucres (mono- et oligosaccharides). Mais à cause de l'interrelation de la chimie des sucres avec celle des polysaccharides, on a traité également cette dernière, mais d'une manière plus brève. On a fait de même pour les cyclites et les cycloses. Comme les relations entre la chimie et la biochimie des hydrates de carbone sont plus nombreuses que pour d'autres classes de corps, on a donné une place importante aux propriétés biochimiques des sucres. Ce livre ne doit pas seulement donner aux chimistes la possibilité d'apprendre la chimie des hydrates de carbone mais aussi aux biologistes, botanistes ou physiologistes. Pour augmenter la valeur de ce livre pour ceux qui s'intéressent particulièrement à la chimie des sucres, il a été nécessaire de rassembler les divers sucres, leurs dérivés et leurs constantes sous forme de tableaux. Ces tableaux ne contiennent cependant que les représentants les plus importants et, par conséquent ne sont pas complets. »

Il faut ajouter que chaque constante est accompagnée de sa référence et que les indications bibliographiques sont nombreuses.

On ne peut que regretter l'ignorance totale dont Micheel, de même que les auteurs anglo-saxons, fait preuve vis-à-vis de la nouvelle nomenclature des glucides.

Y. KHOUVINE.

Traité de chimie organique publié sous la direction de V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN. Secrétaire de la rédaction P. Baud. Tome X, un volume grand in-8°, 807 pages, Paris. Masson et Cie, 1939.

Le tome X du « Traité de Chimie Organique » débute par une

étude très documentée et clairement ordonnée des *polyacides* due à la plume autorisée de F. Salmon-Legagneur. Cette étude occupe les quatre cinquièmes, environ, du volume et il y est fait mention de plus de 4,000 indications bibliographiques.

Elle est divisée en deux grandes parties.

La première comprend les deux tiers de l'exposé et elle est consacrée aux *diacides*. A la description des très nombreux modes d'obtention et de préparation, des propriétés physiques, chimiques et physiologiques et des méthodes analytiques fait suite une série de monographies. Y sont successivement examinés :

a) Les diacides aliphatiques saturés, acide oxalique, acides des groupes malonique (1-3) succinique (1-4) glutarique (1-5) adipique (1-6) pimélique (1-7) subérique (1-8) azélaïque (1-9) sébacique (1-10) et diacides supérieurs (1-11 à 1-34) ainsi que leurs principaux sels, esters, dérivés halogénés, nitrés et sulfonés.

b) Les diacides aliphatiques non saturés groupés en diacides éthyléniques et acétyléniques possédant de 1 à 4 liaisons multiples.

c) Les diacides des séries cyclanique et cyclénique classés d'après le nombre d'atome de carbone du cycle.

d) Les diacides aromatiques répartis en deux groupes suivant que le ou les noyaux aromatiques jouent le rôle de radicaux substituants ou celui de chaîne principale.

La deuxième partie réunit tous les *polyacides* « possédant plus de deux fonctions acide fixées sur leur squelette hydrocarboné à l'exclusion de tout autre groupement fonctionnel en ne considérant pas comme tel les liaisons multiples ». A un exposé général (modes d'obtention, propriétés physiques et chimiques, etc.) fait suite une série de monographies traitant successivement des triacides des tétraacides et des polyacides supérieurs, classés, à l'exemple des diacides, en aliphatiques saturés et non saturés, cyclaniques, cycéliéniques et aromatiques.

Un très grand nombre de tableaux illustrent de façon remarquable le texte de M. Salmon-Legagneur. Ils permettront au lecteur de trouver rapidement un nombre considérable de renseignements : choix des méthodes de préparation, points de fusion et d'ébullition, densités, solubilités, chaleurs de combustion, indices de réfraction, constantes de dissociation, distances des fonctions carboxyliques calculées d'après la théorie de Bjerum modifiée par Game et Ingold, etc.

Le tome X du traité de chimie organique comprend, en outre, un exposé de R. Padova consacré aux *Matières grasses* et une étude des *Dérivés sulfurés et séléniés de la fonction acide* due à H. S. Goudet.

Le premier constitue une revue d'ensemble extrêmement condensée à la fois historique, théorique (constitution et synthèse des glycérides) et appliquée (sources industrielles des matières grasses, extraction, raffinage ; emploi, altérations, inhibiteurs d'oxydation ; etc.).

La deuxième examine, successivement, les acides carbothioliques, les éthers carbothioliques et carbothioniques, les sulfures d'acyle, les acides carbothioiques, les dérivés sulfurés de l'oxyde

de carbone et de l'anhydride carbonique et les acides thiocarbo-
niques, ainsi que les quelques dérivés sélénisés correspondants.

Le volume paru quelques semaines avant la guerre et que nous
nous excusons de présenter aussi tardivement au lecteur, a été
l'objet des mêmes soins matériels dont l'éditeur a entouré ses aînés.

O. B.

Radioactivité et transmutation des atomes ; par T. KAHAN,
1 vol. 11 $\times$ 17, 224 pages, 18 francs ; A. Colin, 103, boulev. Saint-
Michel, Paris (VI^e).

L'ouvrage est présenté par L. de Broglie. Pour en rendre compte
ici sommairement, il suffit de citer deux extraits de cette préface :
« tableau complet et vivant de l'état actuel de la Physique nu-
cléaire » ; « on est même étonné de voir comment il (l'auteur) a réussi
à exposer avec aisance et simplicité des tentatives théoriques sou-
vent assez complexes ».

Ci-après les titres des onze chapitres : I. Aperçu historique. II.
Rappel des notions fondamentales en physique atomique. III. Mé-
thode et appareils de mesure utilisés en radioactivité et en phy-
sique nucléaire pour la détection et l'observation des diverses
radiations. IV. Lois d'évolution et propriétés de la désintégration
radioactivité naturelle (ou spontanée). Familles radioactives et
leurs caractéristiques. V. Les rayons α , β et γ émis par les corps
radioactifs. VI. Théorie quantique de la radioactivité. VII. Struc-
ture des noyaux atomiques et particules élémentaires. VIII. Mé-
thodes expérimentales mises en œuvre pour la transmutation arti-
ficielle des éléments. Production de particules rapides. IX. Trans-
mutation artificielle des atomes : réactions nucléaires et leur inter-
prétation théorique. X. Diffusion des particules chargées par les
noyaux. Diffusion anormale des rayons α . XI. Les rayons cosmi-
ques.

R. D.

L'oxydation biologique ; C. OPPENHEIMER et K. G. STERN, 1 vol.,
327 p., W. Junk, éd., La Haye, 1939.

Les progrès si importants réalisés depuis dix ans dans le domaine
des oxydations chez les êtres vivants rendent, à bien des égards,
périmées toutes les mises au point classiques consacrées à cet
important chapitre de la biochimie ; aussi la parution de l'ouvrage
des professeurs Oppenheimer et Stern répond-elle à l'un des
besoins les plus urgents de notre documentation. Nul n'ignore à
la fois la compétence toute particulière des auteurs, leur talent
didactique éprouvé et la complexité du sujet dont ils exposent
dans son ensemble l'état actuel. Leur ouvrage, d'une présentation
simple et concise, remarquablement documenté (1.400 références),
est d'une lecture facile et agréable ; il est accessible aux biochi-
mistes non spécialisés et, en raison même de son étendue, fort
utile aux chercheurs se consacrant à l'étude des divers processus
biologiques d'oxydation.

Il comprend une partie générale exposant les théories de l'oxydo-
réduction (extension et remaniement des théories classiques, théorie

des réactions en chaîne), aux catalyses d'oxydation (énergétique et potentiels d'oxydo-réduction, catalyses d'oxydo-réduction et catalyse des oxydations par les peroxydes) et une partie spéciale sur les systèmes enzymatiques (bases théoriques et chimie descriptive), l'importance biologique des desmolyses et la respiration cellulaire, (respiration principale, respiration résiduelle et catalyseurs intermédiaires). C'est dire combien sa conception est inspirée des recherches modernes sur les oxydations biologiques et quelle place importante les auteurs ont réservée dans leur ouvrage aux travaux poursuivis depuis quinze ans dans ce domaine. Qu'il soit permis de signaler à cet égard la rare qualité du chapitre de chimie descriptive portant sur les systèmes à catalyseurs hématiniques, les vitazymes, les enzymes et les coenzymes nucléotidiques et les méso-catalyseurs quinoldes.

Ce volume mérite de recevoir le meilleur accueil parmi les chimistes que préoccupent les problèmes, biologiques ou non, se rattachant aux phénomènes d'oxydation. En dehors de son intérêt biochimique pur, il illustre avec éclat le brillant parti que peuvent tirer la chimie générale et les sciences biologiques pures ou appliquées d'un ensemble de recherches bien coordonnées.

J. ROCHE.

La chimie des produits pharmaceutiques, par J. SIVADJIAN : 1 vol. 24 × 16, 163 pages ; Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris (6^e).

Cette monographie est une revue de la littérature des années 1935, 1936 et 1937. Elle fait suite à une plaquette sur ce sujet rapportant la bibliographie des années 1933 et 1934. Il est souhaitable que l'auteur continue par des publications régulières de faciliter la besogne des enseignants et des chercheurs dans ce domaine, spécialisé qu'il est maintenant dans ces travaux bibliographiques : il a d'ailleurs fait paraître, dans le même format en 1938 et chez le même éditeur, une revue très complète sur la chimie des vitamines et des hormones.

La présente monographie est importante : elle comporte 565 références qui, pour faciliter la mise en pages, sont imprimées *in fine* de l'ouvrage.

Le classement suivi est le même que celui adopté dans la publication de 1935, c'est-à-dire : I. Anesthésiques locaux (esters benzoïques et amino-benzoïques, autres esters d'amino-alcools, uréthanes, amides, composés hétérocycliques et fonctions diverses). II. Hypnotiques (barbituriques, urées substituées, hydantoïnes, amides à chaîne ouverte et divers). III. Anti-pyrétiques. IV. Anti-infectieux (composés sulfamidés, sulfones, etc...). V. Anti-malariques (quinoléines et acridines). VI. Anti-syphilitiques (arsénicaux, stibiniques, bismuthiques).

R. D.

TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS

A

- Abluv(A.).** Sur les sels complexes de cobalt III avec la diméthylglyoxime, 151.
Allard (J.). *Voy.* Quelet (R.).
Amir (M.). *Voy.* Vièles (P.).
Anglade (A.). Quelques dérivés du diméthylal-2.4-anisol, 51.
Antran (J.). *Voy.* Derrien (Y.).
Audubert (R.). La vie moyenne de l'azote activé électroniquement, 353. — Sur la vie moyenne de l'azote obtenu par électrolyse des solutions de N₂Na, 907.

B

- Bader (M.).** Sur quelques esters sulfobenzoliques de leucoindigoïdes, 33.
Baum (B.). *Voy.* Union (E.).
Barbière (J.). Nitration d'aralcoyl-amino-alcools, 621.
Barlot (J.). Pyrogénéation des schistes bitumeux calcaires, 761.
Battegay (M.). Sur les benzoyl-amino-1-méthyl-anthraquinones homonucléaires, 34.
Bénézech (C.). *Voy.* Cristol (P.).
Bergmann (L.). La législation concernant les fraudes et les moyens officiels permettant de déceler les falsifications, 50.
Bernadon (E.). Propionate de nickel pyridiné, 25.
Bertrand (Didier). Une méthode de dosage de très petites quantités de molybdène applicable aux milieux biologiques, 22.
Bigler. *Voy.* Battegay (M.).
Billeter (J. R.) *Voy.* Fourneau (M.).
Bignard (M^{lle} D.). Absorption dans l'ultra-violet moyen des phénylhydrazides de quelques diacides, 766. — Etude spectrale de quelque cétones (Effet Raman et spectres d'absorption U. V.) 1^{er} Mémoire, Influence de la cyclisation, 894.
Blanc (P.). *Voy.* Brustier (V.).

- Bodroux (D.).** Sur l'acide paracyclohexyphénoxy-acétique et quelques-uns de ses dérivés, 191.
Bossuet (R.). *Voy.* Jolibois (P.).
Bossuyt (M^{ne} V.). Influence de la mercisation sur les propriétés mécaniques de la fibre de lin, 365.
Bonganlt (J.). Méthode pour l'obtention de benzène et de toluène exempts de thiophène et de méthylthiophène, 780. — Nickel de Raney. Agent de désulfuration, 781.
Bouilloux (G.). Microréaction et microdosage de l'argent et du mercure, 184.
Bontaric (A.). Gonflement des particules de bentonite dans divers liquides, 943.
Bouvetier (E.). *Voy.* Raymond (E.).
Bronstein (D.). Synthèse de carbures paraffiniques supérieurs, 50.
Brooks (G.). Recherche sur les relations entre la fluorescence et la constitution chimique du laccol, du maréacol et de leurs dérivés, 638. — Sur les modifications des spectres de fluorescence et de la structure moléculaire du laccol, du moréacol et de leurs dérivés irradiés, 643.
Brunel (H.). *Voy.* Douzelot (P.).
Brustier (N.). Examen spectrographique de résidus secs d'eaux minérales, 27. — Sur le spectre d'absorption dans l'U.-V. de la nicotine, 28.
Bye (J.). Etude systématique de la précipitation des molybdates de baryum à froid, 789.

C

- Canals (E.).** Spectres Raman des poudres cristallines. Hydrates, 57. — Coefficient tampon des vins, 58. — Coefficient tampon des vins, 231. — Spectre de fluorescence des vins, 234.

Calas (R.). *Voy. Cauquil (M^{ue} G.).*
Carpéni (G.). Modèle de pile étalon Weston « transportable », 774. — Deux formes nouvelles d'électrodes au calomel du type « saturé et transportable » à grande et à faible résistance intérieure, 776.
Carrière (E.). Dosage de l'anhydride vanadique par emploi du chlorhydrate de benzidine, 66.
Cattelain (E.). Sur les alcoyl-2-thio-semicarbazides, 791. — *Voy. Bougault (J.).*
Caujolle (F.). Sur les sels de nickel et de cobalt des acides gras saturés inférieurs, 25. — Ammoniacates des sels de nickel des acides gras saturés inférieurs, 26. — Ammoniacates des sels de cobalt des acides gras saturés inférieurs, 27. — *Voy. Brustier (V.).*
Cauquil (M^{ue} G.). Action de l'acide hypochloreux naissant sur la pulégone, 659. — Sur les β -chloro-décalines-stéréoisomères, 660. — Action de l'oxygène sur les organomagnésiens des β -chloro-décalines, 660. — Sur un produit acide caractérisé dans les dépôts formés par les huiles de graissage au cours de leur utilisation, 662.
Cerf de Mauny (H.). Préparation des carbures aliphatiques nitrés, 133.
Chabrier (P.). *Voy. Bougault (J.).*
Chaix (P.). *Voy. Fromageot (G.).*
Chariot (G.). Les indications d'oxydoréduction en analyse qualitative. Utilisation de la diméthylglyoxime ferreuse, 144.
Chatenet (A.). *Voy. Bodroux (D.).*
Chaudron (G.). *Voy. Lacombe (P.).*
Chrétien (A.). Cryoscopie dans le chlorure d'hydrazinium, 258.
Chevallier (A.). Sur l'oxydation de la vitamine A, 40.
Clarens (J.). Contribution à l'étude des sols (23^e note). Détermination de l'acide phosphorique « assimilable », 377.
Collet (H.). *Voy. Canals (E.).*
Colonge (J.). Action des chlorures d'acides organiques sur les hydrocarbures cyclohexéniques en présence de chlorure stannique, 459. — *Voy. Meunier (L.).*
Cordier (P.). Sur l'acide acétone-phénylpyruvique et son produit de déshydratation, 31.
Cornevin (M^{ue}). *Voy. Mathieu (J. P.).*
Cornubert. Equilibre entre cyclanones stéréoisomères, 46.
Cottin (H.). *Voy. Paul (R.).*

Cristol (P.). Etude comparative de la solubilité des divers phosphotungstâtes de créatinine, de cystine et d'acides diaminés, 61. — Sur la répartition du chlore entre le plasma et les globules rouges après addition de quantités variables de ClNa au sang « in vitro », 62. — Sur certains constituants des lipides des tumeurs expérimentales de Flexner-Jabling du rat, 63.

D

Delaby (R.). Analyse par « Stilli-réaction », 376.
Delépine (M.). Méthode de caractérisation de l'azote dans les substances organiques, 655. — Caractérisation de l'azote dans les substances organiques, 905.
De Lescure (H.). *Voy. Mignonac (G.).*
Delwaulle (M^{ue} M. L.). Etude au moyen de l'effet Raman des réactions équilibrées $HgX_2 + HgY_2 \rightleftharpoons 2 XHgY$ (X et Y désignant un halogène ou le radical CN), 359. — Sur le spectre Raman de quelques nitrates en solution dans l'acétone, 366. — *Voy. François (F.).*
Denivelle (L.). Les caoutchoucs de synthèse, 1.
Derrien (B.). Sur la solubilité des mélanges de protéines, 354. — Solubilité en présence de sulfate d'ammonium et spécificité de divers pigments respiratoires, 355. — *Voy. Dubanloz (P.).*
Dœuvre (J.). Sur le citronellol lévogyre, 139.
Donzelot (P.). Spectres Raman dans la série pyridinique, 36. — Spectres Raman d'acroléines substituées, 37. — L'absorption des verres d'optique, 49. — *Voy. Mongenot (G.).*
Drevon (B.). Adsorption de quelques alcaloïdes par le charbon actif 1. Etude de l'adsorption en solution chloroformique, 732.
Dubouloz (P.). Sur la dialyse des solutions très diluées, 43.
Dubrisay (R.). Action des acides organiques dissous dans des liquides non aqueux sur divers métaux, 349. — Recherches sur les hydroxyéthanoates de plomb, 393.

- Ducasse (J.).** *Voy.* Quelet (R.).
Dufraisse (Ch.). Note sur les magnésiens à coloration anormale, 928.
 — Oxydes organiques dissociables : bis (*p*-bromophényl)-9.10-anthracène, 930.
Duhamel (A.). Comparaison entre l'activité de deux catalyseurs au nickel, 358.
Dumazert (Ch.). Nouvelles recherches sur la constitution de l'amidon 356.
Duroux (E.). *Voy.* Colonge (J.).
Duveen (D.). Un essai de synthèse asymétrique partielle, 165.

E

- Escourron (R.).** Hydrogénation sélective sous pression réduite de l'huile d'olive et de ses acides gras, 180. — Hydrogénation sélective sous pression réduite des huiles de poissons. I. Huiles de poissons d'Indochine et de sardines du Maroc, 445.

F

- Faivre (R.).** Etude dilatométrique de l'évolution thermique des marbres, 361.
François (F.). Etude des solutions de bromure de cadmium mise en évidence de l'ion cadmiotétra-bromure, 358. — *Voy.* Delwaulle (M^{lle} M. L.).
Frasch (J.). La protection des métaux par voie galvanique, 33.
Fourcade (J.). *Voy.* Cristal (P.).
Fourneau (E.). (Diéthylaminoéthoxy)-phénanthrènes, 615.
Fourneau (M.). Action de l'ammoniac et des amines sur les esters phénylglycidiques, 593.
Fourneau (J. P.). Préparation du phénylamino-2-amino-3-propane (phénylpropylènediamine-). $C_6H_5.NH.CH(CH_3)CH_2.NH_2$, 603.
Freling (E.). Sur un nouveau type de flammes dans la combustion des mélanges d'hexane et d'air, 47.
Fromageot (G.). Dégénération anaérobie de la cystéine par la désulfurase nouveau ferment du foie, 657.
Furts (W.). *Voy.* — Volmar (Y.).

G

- Gabriel (G.).** *Voy.* Mondain-Monval (P.).
Garreau (M^{lle} Y.). Nouveaux composés d'addition de l'hydroquinone, de la résorcine et de la pyrocatechine, formés en présence de différents sels métalliques et de différentes bases azotées, 920.
Gand (E.). Recherches sur la réaction entre les halogénures d'alcoyle et le nitrate d'argent, 44.
Gault (H.). *Voy.* Palfray (L.).
Georgiadis (C.). Lefebvre (H.).
Glacet (Z. C.). Réductions condensatrices, 360.
Golotochenko (..). *Voy.* Urion (E.).
Guillaumin (Ch. O.). A propos du micro Dumas, sur un dispositif simple permettant de supprimer le Kipp, 655.
Guillemonat. La loi et le mécanisme de l'action de l'anhydride sélénieux sur les carbures éthyléniques, 22.
Guillet (L.). La théorie des alliages et la trempe structurale, 39.
Guter (H.). *Voy.* Carrière (E.).
Grammaticakis. Contrib. à l'étude des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. I. Phénylhydrazones et semicarbazones, 349. — Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. I. Phénylhydrazones et semicarbazones, 527. — *Voy.* Biquard (M^{lle} D.).
Granger (R.). *Voy.* Mousseron (M.).
Grisou (A.). *Voy.* Donzelot (P.).

H

- Heertjes (P. M.).** Spectres d'absorption. III. Les spectres de l'anthracène, de l'octahydroanthracène et du perhydroanthracène dans l'ultraviolet, 187.
Hilly (G.). Influence des substitutions et chaînes latérales sur l'aptitude à l'hydrogénation du noyau benzénique en présence de nickel de Raney, 370.

Holtermann (C.). Nouveaux résultats sur les oxydes supérieurs de plomb, 35. — L'oxydation du manganèse et du cobalt sous pressions élevées, 45.

Holst (G.). L'hydrolyse alcaline des chlorures de soufre (S_2Cl_2 et SCl_2) en solution alcoolique, 276.

Honrquin (R.). *Voy.* Faivre (R.).

Hulot (P.). Métallurgie du cadmium par voie humide, 796.

Huttrer (Ch.). *Voy.* Lederer (E.).

Hsu (P. T.). *Voy.* Palfray (L.).

I

Inamura (Yasuo-). Iridium-pyridino-trichloro-oxalates, 750. — *Voy.* Cauquil (M^{lle} G.).

Ionescu (M.). *Voy.* Tanasescu.

Ipatieff. Le cuivre catalyseur de l'hydrogénation du benzène, 281.

Ivanoff (D.). Dédoublément alcalin des acides β -hydroxyaliphatiques. VI. Acides β -lactiques contenant en α un ou deux radicaux alcoyls, 569.

Ivanoff (M^{lle} N.). Arsénates d'aluminium, 939.

J

Jacob (R.). Etude sur deux trichloroisobutènes. Préparation et structure, 581. — *Voy.* Kirmann (A.).

Jaulmes. Perfectionnement à la méthode de Duclaux appliquée à une solution de deux acides volatils, 67. — Nouvelle méthode de détermination des acides volatils solubles et insolubles dans les beurres, 67. — Etude sur l'appareil de Marsh, 68. — Appareil de Marsh décelant le 0,0001 milligramme d'arsenic, 69. — Description d'un appareil de Marsh simple et précis, 69.

Jolibois (P.). Contribution à l'analyse quantitative au moyen de l'étincelle électrique, 348.

Josien (M^{lle} M. L.). Solubilité du sulfate de ghénium en présence de glucine, 955. — *Voy.* Puche (F.).

Justin-Mueller (Ed.). Carbures colorés et matières colorantes, 948.

K

Kenyon (J.). *Voy.* Duveen (D.).

Kirmann (A.). Exemple de transposition allylique compliqué, trichloroisobutène et magnésien, 349. — Etudes sur deux trichloroisobutènes. II. La transposition allylique, 586. — Notice nécrologique de E. Cornec, 651.

Konowalawa (R.). Sur les alcaloïdes de *Aconitum taiassicum*. 1^{er} Mémoire sur les alcaloïdes des aconits, 95. — *Voy.* Yunoussouf (S.).

L

Lacombe (P.). La formation d'états ordonnés précédant la précipitation des solutions solides d'aluminium, 361.

Lacroix (J.). *Voy.* Clarens (J.).

Lautié (R.). Températures d'ébullition et critique des liquides purs, 685. — Viscosité du liquide pur, 690. — Constitution moléculaire d'après le volume moléculaire, 709. — Considérations complémentaires sur les isotopes naturels, 712. — Obtention de sels de cuivre, 717. — Obtention chimique de quelques métaux réfractaires, 961. — Note au sujet de la classification des divers isotopes naturels, 970.

Lautié (S.). *Voy.* Lautié (R.).

Laerges (P.). *Voy.* Cristol (P.).

Le Clerc (G.). Préparation et propriétés de la forme hexagonale du nickel, 362. — Comparaison entre l'activité du nickel cubique et celle du nickel hexagonal, 364.

Lecrecq. Attaque des canalisations en zinc électrolytique, 374. — Recherche et dosage de la farine de riz dans la farine de blé noir, 375.

Lederer (E.). Sur l'isolement et la composition chimique de la callactine, pigment de l'*Anémone de mer* « *Sagartia parasitica* » (= *Calliactis effoeta*), 608.

Lefebvre (H.). Relation entre la composition et le pouvoir calorifique des cokés de haute température, 357. — Chaleur de combustion de la pyrite, 365. — *Voy.* Le Clerc (G.).

- Legoux (C.).** Sur la décomposition des phosphidures alcalins sous l'action de la chaleur, 545. — Sur les produits de réaction de l'hydrogène arsenié sur le lithium ammonium, 549.
- Leman (A.).** Dosage des phénols au moyen de l'anhydride benzoïque, 105.
- Lemarchands.** Rôle de l'eau dans la chloruration de la chaux, 656.
- Lespiau (R.).** Essai sur la préparation des époxydes-1.3, 254.
- Loisy (R.).** Allure générale de l'absorption de la chloropicrine par les poudres de charbons actifs humides, 698.
- Lustyger (S.).** *Voy.* Escourrou (R.).

M

- Malaprade.** Bismuthoperiodates, 48.
- Mandel (S.).** *Voy.* Dubouloz.
- Manini (M^{lle} A.).** *Voy.* Zappi (V. E. M.).
- Margoulis Molho (M^{me} J.).** *Voy.* Dufraisse (Ch.).
- Mathieu (J. P.).** Spectre Raman de cyanures complexes, 22.
- Matheron (R.).** *Voy.* Chevallier (A.).
- Matiz.** *Voy.* Lemarchands.
- Matti (J.).** Dérivés organiques du sélénium, 617. — *Voy.* Fourneau (E.).
- Mavrodineanu (R.).** Sur le dosage des bases déplaçables du sol, 485.
- Maxim (N.).** L'action des composés organomagnésiens mixtes sur la benzylidène-pulégone et la furfurylidène-pulégone, 382.
- Mayer (Ch.).** Condensation des imines aromatiques avec les aldéhydes grasses, 481.
- Meunier (L.).** Polymérisation comparée de l'acétate de vinyle et des esters méthacryliques, 657.
- Michel (A.).** *Voy.* Le Clerc (G.).
- Mignonac (G.).** Sur la déshydratation de l'acétophénone, 30. — Sur la décomposition thermique du toluène et de l'éthylbenzène, 30.
- Mion (P.).** *Voy.* Cauquil (M^{lle} G.).
- Mondain-Monval (P.).** La miscibilité partielle des alliages liquides. Cas du système Pb-Zn-Sn, 113. — Systèmes binaires et ternaires séparés en deux couches liquides. Inversion des densités, 240. — Mélanges liquides séparés en deux

- couches et opalescence critique, 914. — *Voy.* Paris (R.).
- Montheard (P.).** *Voy.* Vavon (G.).
- Montignie (E.).** Action de l'oxyde cuivreux sur divers composés, 229. — Classification des tellurites, 681.
- Mougenot (G.).** Sur les dosages colorimétriques, 48.
- Monnier (P.).** *Voy.* Cristol (P.).
- Mousseron (M.).** Sur les méthyl-1-cyclohexylamines-3-actives, 59. — Sur les acides méthyl-1-cyclohexène- Δ_1 -isopropioniques-3- et méthyl-1-cyclohexène- Δ_1 -isopropioniques-3-actifs, 59. — Sur l'acide méthyl-1-cyclohexane-isopropionique-3-actif. L'aldéhyde et l'alcool correspondants, 60. — Sur quelques dérivés du décahydronaphtalène, 61.
- Moutte (M^{lle} M.).** *Voy.* Derrien (Y.)

N

- Nessius (A.).** *Voy.* Chrétien (A.).
- Normant (A.).** Sur quelques dérivés du propyl- α -coumarane, 371.
- Normant (H.).** Sur la coupure de la liaison oxydique dans quelques éthers phénoliques de l'alcool furfurylique, 373.

O

- Orékoff (A.).** *Voy.* Konowaflova (R.). — *Voy.* Yunoussouf (S.).

P

- Palfray (L.).** Sur la pyrolyse des acides gras, 22. — Analyse de l'azote de certains composés organiques sous forme de NH_3 , 353. — Hydrogénation catalytique avec enregistrement température et pression. I. Applications à quelques chaînes aliphatiques, 401. — Hydrogénation catalytique avec enregistrement de température et pression. II. Application au noyau benzénique, 407. — Hydro-

- génération catalytique avec enregistrement température et pression. III. Application aux cétones intracycliques, 430. — Hydrogénation catalytique avec enregistrement température et pression. IV. Application aux composés azotés, 433. — Hydrogénation catalytique avec enregistrement de température et pression. V. Application aux esters et essences naturelles, 439.
- Paris (R.).** Etude thermo-chimique de la neutralisation, 35.
- Patry (M.).** Etude des combustibles solides au moyen des rayons X. essai de classification, 29. — Sur l'analyse qualitative et quantitative « in situ » au moyen des rayons X, 29. — Hydrogénation du nitrile bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique, 55. — Action des magnésiens sur l'aldéhyde bromo-5-méthoxy-2-benzofène, 56. — Action du magnésium sur le bromo-5-méthoxy-2-toluène, 56.
- Paul (R.).** Le nickel de Raney, 296. — Synthèses diéniques dans la série furanique, 368. — Hydrogénation de quelques alcaloïdes du quinquina à l'aide du nickel de Raney, 370. — Cyclisation de quelques amines éthyléniques, 626.
- Perret (A.).** Polymérisation du bromure de cyanogène. Préparation du bromure cyanurique pur, 743.
- Perrot (R.).** *Voy.* Perret (A.).
- Peynaud (E.).** *Voy.* Ribéreau-Gayon (J.).
- Pingard (L.).** Dosage colorimétrique du titane au moyen de l'eau oxygénée, 33.
- Pinte.** Notions pratiques de photocolorimétrie, 658.
- Puche (F.).** Etude des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium, 755.
- Q**
- Quelet (R.).** Action de l'alcool éthylique en présence de cyanure de potassium sur le *p*-méthoxy- α - β -dichloro-éthylbenzène et sur le *p*-méthoxy- α - β -dichloro-propylbenzène, 52. — Sur la chloroalcoylation des éthers oxydes phénoliques. Synthèse des méthoxystyrolènes (Mémoire n° 1), 196. —
- Sur la chloroalcoylation des éthers-oxydes phénoliques (2^e Mémoire). Synthèse de vinyanisols et de dérivés des méthoxy-(α -hydroxy)-éthylbenzènes, 205. — Préparation des α - β -dichloroéthylanisol passage aux α et aux β -chlorométhoxy-styrolènes, 215.
- Quiquerez (J.).** *Voy.* Mondain-Monval (P.).
- R**
- Rabaté (J.).** Etude du sophorose, 565.
- Racs (C.).** *Voy.* Audubert (H.).
- Ramat (A.).** Note sur la réduction par les charbons actifs de composés minéraux oxydants en solution, 227. — Influence des variations de température sur le pouvoir adsorbant des charbons actifs, 492.
- Rambaud (R.).** Spectre Raman du cycle triméthylénique, 469.
- Raymond (E.).** Dosage des fonctions alcool et phénol, 42.
- Rencker (E.).** Trempe des composés vitreux, 673.
- Ribéreau-Gayon (J.).** Formation et réduction de l'acide acétique pendant la fermentation alcoolique en anaérobiose, 54.
- Rivernale.** *Voy.* Jaulnes.
- Roche (J.).** *Voy.* Derrien (Y.).
- Rohmer (R.).** Nouvelle application de la méthode de déshydratation des sels en solution aqueuse, 33.
- Roussel.** *Voy.* Jaulmes.
- Roux (H.).** *Voy.* Chevallier (A.).
- Rovira (S.).** *Voy.* Palfray (L.).
- Rumpl (P.).** Transformation de composés possédant deux fonctions phénol ou thiophénol en leur dérivé monométhylé. Application à la synthèse du bis-méthylcapto-2.6-thianthrène, 632. — Préparation, à l'état pur de quelques dérivés substitués de la benzidine, 634.
- S**
- Sabetay (S.).** *Voy.* Palfray (L.).
- Saint-Maxen (A.).** *Voy.* Dubrisay (R.).

Salmon-Legagneur (F.). Sur l'acide α - α -diphénylsuccinique, 367.— Condensation de l'ester méthylique de l'acide β -aldéhyde campharique avec l' α -bromopropionate d'éthyle, 368.

Sautoni (G.). *Voy.* Dumazert (Ch.).

Savary (P.). *Voy.* Escourrou (R.).

Smith (J. W.). Influence de l'humidité entre le soufre et l'argent. II^e partie, 706.

Schmitt. Pollution des eaux, 376. — *Voy.* Lecrecq.

Servigne (M.). Sur la recherche fine et le micro-dosage des éléments rares par luminescence, 121.

Sklavsky (G.). *Voy.* Meunier (L.).

Soachay (P.). Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon. Applications analytiques au dosage de petites quantités de zinc, cadmium, cuivre, 797. — Sels d'acides oxygénés et de métaux divalents, 869.

Staehling (Ch.). *Voy.* Bader (M.).

T

Tanasesca (I.). Réactions photochimiques dans la série des dérivés *o*-nitro-benzylidène-acétals (XIII) (*o*-nitro-benzylidène-xylose et *o*-nitro-benzylidène-cyclohexandiol-1.2-), 77. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés *o*-nitrobenzylidène-acétals (XIV) (Constitution des di-*o*-nitrobenzylidène-acétals du glucose, galactose et mannose et de leurs produits d'isomérisation photochimique), 84. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés *o*-nitro benzylidène-acétals (XV) (Essais de synthèse de disaccharides), 90.

Taradoire (F.). Réactions entre solides. III, 720.

Teissier (G.). *Voy.* Lereder (E.).

Teodorescu (N.). *Voy.* Maxim (N.).

Thévenet (M^{me} S.). *Voy.* Boutric (A.).

Thiesse (X.). Eau oxygénée-Ozone. Essai de classification des peracides, peroxydes persels, 549.

U

Urien (E.). Composition azotée de l'orge : Influence de la finesse de mouture sur l'extraction saline,

38. — Séparation du vinyl-phényl-glycol brut en deux constituants isomères, 740.

V

Valdigué (P.). Le dosage de l'azote des thiocyanates par la méthode de Kjeldhal, 27.

Vavon (G.). Vitesses de réactions et structure des aldéhydes aromatiques *o*-hydroxylés ou méthoxylés, 551. — Influence du solvant sur la vitesse de condensation de la menthylamine et des aldéhydes aromatiques, 560.

Vène (J.). *Voy.* Salmon-Legagneur (F.).

Vergues (M^{lle} P.). *Voy.* Canals (E.).

Viéles (P.). Monoesters de l'acide diglycolique et de ses homologues, 66. — Monoesters de l'acide méthylglycolique, 661.

Vieillefosse (R.). Dichlorure sulfo-acétique : $\text{CoCl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{Cl}$, 933.

Voiret. Méthodes et réactions pour la détection des gaz de combat, 659.

Volmar (Y.). Les alcaloides du fenu-grec : la trigonelline, 30.

Watterman (H. I.). *Voy.* Heertjes (P. M.).

Wiemann (J.). *Voy.* François (F.). — *Voy.* Glacet (Z. C.).

Wookey (E.). *Voy.* Fromageot (G.).

Y

Yunoussouf (S.). Sur les alcaloides de *Rœmeria Refracta* D. C. Constitution de la Rœmérine. 5^e Mémoire sur les alcaloides des Papavéracées, 70.

Z

Zappi (V. E. M.). Sur un nouveau réactif général de la forme énolique : le nitrate mercurieux. (IV). Etablissement du mécanisme de la réaction, 571.

Zugrăvescu (J.). *Voy.* Maxim (N.).

Zwiling (J.). *Voy.* Donzelot.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIERES

A

Acétals (*o*-nitro-benzylidène). Réact. photochim., 77, 84.

Acétine. Prép., 591.

Acétique (Ac.). Formation, réduction pendant la fermentation alcoolique en anaérobiose, 54. — (*paracyclohexylphénoxy*) (Ac.). Prép., 191.

— (*phényl-*) (*bromo-5-méthoxy-2*) (Nitrile). Hydrogénation, 55.

— (*sulfo-*) (Dichlorure). Prép., 933.

Acétone-phénylpyruvique (Ac.). Prép. 31. — Déshydratation, 31.

Acétophénone. Déshydratation, 30. — Hydrogénation, 416.

Acides diaminés (*phosphotungstates*). Solubilité, 61.

Acides gras. Pyrolyse, 22. — Hydrogénation, 183. — Hydrogénation, 456.

Acides organiques. Dissous dans des liquides non aqueux, action sur divers métaux, 349.

Acides (Chlorures). Action sur les hydrocarbures cyclohexéniques en présence de chlorure starmique, 459.

Acides oxygénés. Sels, 809.

Aconitum talassicum. Alcaloïdes, 95.

Acroléines. Spectre Raman, 37.

Air ozonisé, 515.

Alcaloïdes. Fenugrec : trigonelline, 30. — Extraits de *Aconitum talassicum*, 95.

Alcoyle (Halogénures). Réaction avec le nitrate d'argent, 44.

Aldéhydes (*Phénylhydrazones*). Spectres, 533.

Aldéhydes aromatiques. Dérivés azotés, 349. — Vitesse de condensation (influence du solvant), 560. — Vitesses de réaction et structure, 561.

Aldéhydes hydroxylés. Vitesse de réaction, 556.

Aldol. Hydrogénation, 404.

Aliphatiques (Carbures). Préparation, 135.

Alliages. Théorie et trempe structurale, 39. — Nickel-aluminium, 297.

Alliages liquides. Pb-Zn-Sn, 113.

Allylique (Alcool). Action du nitrate mercurique, 576. — Action du nitrate mercurieux, 576.

Aluminium. Formation d'états ordonnés précédant la précipitation des solutions solides d'aluminium, 361.

Aluminium (Arséniate). Rech., 939.

Amidon. Constitution, 356.

Amines. Cyclisation de quelques amines éthyléniques, 626.

Amines aromatiques. Action sur l'ester phénylglycidique. Prép., 597.

Ammoniacates. Sels de Nickel des acides gras saturés inférieurs, 26. — Sels de cobalt des acides gras saturés inférieurs, 27.

Ammonium (Chlorure). Cryoscopie, 266.

— (*Paracyclohexylphénoxy acétate*). Prép., 193.

Amylcinnamique- α (Aldéhyde). Hydrogénation, 414.

Analyse. Au moyen des rayons X, 29. — Indicateurs d'oxydoréduction, 144.

Analyse qualitative au moyen de l'étincelle électrique, 348.

Analyse spectrale en Grande-Bretagne. Bibliographie, 646.

Analyse spectrochimique. Bibliographie, 280.

Anéthol. Synthèse, 201.

Aniline. Hydrogénation, 431.

Anisique (Aldéhyde). Hydrogénation 413.

- Anisol.** Chloroéthylation, 199. — Chloropropylation, 201. — Chlorobutylation, 203.
— (α - β -dichloroéthyl). Préparation, 215.
— (Diméthylol-2.4-). Dérivés, 51.
Anthracène. Spectre d'absorption U. V., 187.
— (Oclahydro). Spectre d'absorption U. V., 187.
— (Perhydro-). Spectre d'absorption UV., 187.
Anthracène (9.10-bis p-bromophényl). Rech., 930.
Anthraquinone (Benzoyl-amino-1-méthyl)-. Préparation, 34.
Antipyrine. Complexes métalliques, 797. — Complexes métalliques, 809. — Complexe nitrate de cobalt antipyrine, 817. — Complexe nitrate de cuivre antipyrine, 820.
Appareil de Marsh, 68. — Décelant 0,0001 milligramme d'arsenic, 69.
Aralcoylamino-alcools. Nitration, 621.
Argent. Microréaction et microdosage, 184. — Réaction avec le soufre, 706.
Argent (Nitrate). Réaction avec les halogénures d'alcoyle, 44.
— (Paracyclohezyphénoxyacétate), Prép., 193.
Arsenic. Action de l'eau oxygénée, 513.
Azote. Vie moyenne de l'azote activé électroniquement, 353. — Nouveau dispositif du micro-Dumas, 655. — Caractérisation dans les substances organiques, 655. — Caractérisation dans les substances organiques, 905. — Vie moyenne de l'azote obtenu par électrolyse des solutions de N,Na, 907.
Azotures. Radiochimie, 908.

B

- Baryum (Molybdates).** Précipitation à froid, 789.
— (Paracyclohezyphénoxy acétate), Prép., 193.
Bases du sol. Dosage, 485.
Bentonite. Gonflement des particules, 943.
Benzaldéhyde (Acylphénylhydrazone-). Spectres, 533.
Benzène. Hydrogénation, 281. — Hydrogénation, 407. — Obtention exempt de thiophène et de méthylthiophène, 780.
— (Ethyl-p-méthoxy- α - β -dichloro-). Action de l'alcool éthylique en présence de cyanure de potassium, 52.
— (Propyl-p-méthoxy- α - β -dichloro-). Action de l'alcool éthylique en présence de cyanure de potassium, 52.
Benzène (butényl) (Paraméthoxy, Δ). Synthèse, 203.
Benzène (chlorobutyl) (para-méthoxy Δ). Préparation, 204.
Benzène (Ethyl) α -hydroxy-bromo-5-) (Méthoxy-2). Préparation, 56.
— (α -Hydroxy-o-méthoxyl). Préparation, 57.
— (Méthoxy-2-méthyl-5-) (α -hydroxy-), 213.
— (Méthoxy-4-méthyl-2-) (α -hydroxy-). Dérivés, 212.
— (Méthoxy-4-méthyl-3-) (α -hydroxy-). Ester acétique, 210.
— (Méthyl-2-méthoxy-4-isopropyl-5-) (α -hydroxy-). Dérivés, 214.
— (Paraméthoxy) (α -Ethoxy- β -chloro-). Préparation, 224.
Benzène (propyl) (α -hydroxy-bromo-5-) (Méthoxy-2-). Préparation, 56.
— (α -Hydroxy-o-méthoxy-). Préparation, 56.
Benzidine (Chlorhydrate). Dosage de l'anhydride vanadique, 66.
— (Diphényl). Prép., 635.
— (Tétraparalotyl-). Prép., 637.
Benzoïque (Aldéhyde). Hydrogénation, 413.
— (Bromo-5-méthoxy-2-) (Ald.). Action des magnésiens, 56.
Benzoïque (Anh.). Dosage des phénols, 105.
Benzophénone. Oxydation avec la pulégone, 392.
Benzylidène-xylose (o-Nitro-). Préparation, 77.
— (o-Nitro-1-2-o-nitrobenzoyl-3-). Azodérivé, 81.
Benzylque (Alcool). Hydrogénation, 411.
Beurres. Détermination des acides volatils et solubles et insolubles, 67.
Bibliographie. Manuel de chimie minérale, 279. — Mise au point sur la chimie des enzymes, 279. — Analyse spectrochimique en 1938, 280. — Analyse spectrographique en Grande-Bretagne, 646. — La sécurité dans les laboratoires et les fabriques de produits chimiques minéraux, 646. — Métabolisme des bactéries, 647. — Tableaux d'analyse chimique qualitative, 648. — Chimie des sucres et des polysaccharides, 973.

-- Traité de chimie organique, 973. — Radioactivité et transmutation des atomes, 975. — L'oxydation biologique, 975. — La chimie des produits pharmaceutiques, 976.

Bismuth. Bismuthoperoiodates, 48.

Butène (Iso) (*Trichloro*-). Transposition allylique, 349. — Etude, 586. — Prép., structure, 581.

Butyle (*Stéarate*). Hydrogénation, 440.

Butylique (Iso) (*Aldéhyde*). Condensation avec la pypéronylidène-aniline, 484. — Condensation avec la benzyldène-paratoluidine, 484.

Butyrique (β -*Chloro*-) (*Aldéhyde*). Préparation, 256.

C

Cadmium. Métallurgie par voie humide, 796. — Dosage de petites quantités, 797.

Cadmium (*Bromure*). Etude de solutions, 358.

Calcium (*Tungstate*). Luminescence, 123. — Comportement thermique des émissions, 127.

Calliactine. Isolement et composition, 608.

— (*Chloro*-). Composition, 612.

Calliactine (Néo)-). Prép., 613.

Camphre. Hydrogénation, 432.

Caoutchouc. Structure, 1. — Synthèse, 1.

Carbinol (α -*Tétrahydro-furyl-méthyl*-) (*Phtalate acide*). Préparation, 178.

— (*d-l- α -Tétrahydro-furyl-méthyl*-) (*Acétate*). Préparation, 178.

— (*d-l- α -Tétra-hydro-furyl-méthyl*-) (*Phtalate acide*). Préparation, 177. — Dédoublément, 178.

Carbone (*Sulfure*). Désulfuration, 785.

Carbures colorés. Rech., 948.

Carbures paraffiniques. Synthèse, 50.

Carvacrol. Hydrogénation, 426.

Carvamenthène. Action du chlorure de propionyle, 465.

Catalyse. Théories actuelles, 301.

Catalyseur. Influence de la température du temps et des conditions de réduction de l'oxyde de cuivre sur l'activité hydrogénante du catalyseur réduit, 289. — au Nickel, 358.

Catalyseur au cuivre. Etude microscopique, surface active. Activité, 293.

Citral. Hydrogénation, 405.

Citronellol. Lévogyre, 139. — Hydrogénation, 403.

Cétones. Effet Raman, spectres U. V., 894.

— (*Cyclohexényl-1-propyl*-). Hydrogénation, 462.

— (*Méthyl-1-cyclohexényl-1-2-éthyl*-). Prép., 465.

Cétones (*Semicarbazones*). Spectres, 533.

Cétones aromatiques. Dérivés azotés, 349.

Charbons actifs. Réduction de composés minéraux oxydants en solution, 227. — Influence des variations de température sur le pouvoir adsorbant, 492. — Absorption de chloropicrine, 698. — Absorption de chloropicrine, 702. — Adsorption de quelques alcaloïdes, 732.

Chaux. Rôle de l'eau dans la chloruration, 656.

Chimie des sucres et des polysaccharides. Bibliographie, 973.

Cobalt. Oxydation sous pressions élevées, 45. — Complexes Cobalt III diméthylgly-oxime, 151.

Cobalt (*hydroxyde*). Action de l'acide isobutyrique, 25. — Action de l'acide butyrique, 25. — Action de l'acide propionique, 25.

Cobalt III (*Bis-diméthylglyoximo-p-nitraline*-). Prép., 162.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-m-nitraniline*-) (*Bromure*). Prép., 162.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di*-) (*p-amino-benzoate de méthyle*-) (*Bromure*). Prép., 163.

— (*Bis-diméthyl-glyoximo-di-p-chloraniline*-) (*Bromure*). Prép., 159.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-m-chloraniline*-). (*Bromure*). Prép., 160.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-m-nitraniline*-) (*Chlorure*). Prép., 162.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-ortho-anisidine*-) (*Chlorure*). Prép., 163.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-p-bromaniline*-) (*Chlorure*). Prép., 159.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-p-chloraniline*-) (*Chlorure*). Prép., 158.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-m-chloraniline*-) (*Chlorure*). Prép., 160.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-ortho-anisidine*-). (*Iodure*). Prép., 161.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-m-chloraniline*-). (*Nitrate*). Prép., 160.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-p-chloraniline*-) (*Nitrate*). Prép., 159.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-p-bromaniline*-) (*Nitrate*). Prép., 160.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-m-loluidine*-) (*Bromure*). Prép., 157.

— (*Bis-diméthylglyoximo-di-m-loluidine*-) (*Chlorure*). Prép., 157.

- (*Bis-diméthylglyoximo-di-m-toluidine*) (Iodure). Prép., 157.
- (*Bromo-bis-diméthylglyoximo-aniline*). Prép., 155.
- (*Bromo-bis-diméthylglyoximo-métaloluidine*). Prép., 157.
- (*Bromo-bis-diméthylglyoximo-p-nitraniline*). Prép., 161.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-aniline*). Prép., 154.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-nitraniline*). Prép., 161.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-bromaniline*). Prép., 159.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-ortho-chloraniline*). Prép., 161.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-m-chloraniline*). Prép., 160.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-m-nitraniline*). Prép., 162.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-chloraniline*). Prép., 158.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-amino-benzoate de méthyle*). Prép., 163.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-ortho-toluidine*). Prép., 156.
- (*Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-toluidine*). Prép., 158.
- (*Iodo-bis-diméthylglyoximo-aniline*). Prép., 155.
- (*Iodo-diméthylglyoximo-diméthylglyoxime*). Prép., 164.
- (*Iodo-bis-diméthylglyoximo-métaloluidine*). Prép., 157.
- (*Sulfo-cyano-bis-diméthylglyoximo-aniline*). Prép., 156.
- Cokes**. Relation entre la composition et le pouvoir calorifique, 357.
- Combustibles**. Etude au moyen des rayons X, 29.
- Complexes**. Antypirine et sels métalliques, 797.
- Composés minéraux**. Désulfuration par le nickel de Raney, 783.
- Composés organiques**. Désulfuration par le nickel de Raney, 785.
- α -Coumarane** (*Propyl*). Dérivés, 371.
- Coumarine**. Hydrogénation, 414.
- Créatinine** (*Phosphotungstates*). Solubilité, 61.
- o*-Crésyle** (*Benzoate*). Préparation, 111.
- m*-Crésyle** (*Benzoate*). Préparation, 112.
- Cuivre**. Catalyseur de l'hydrogénation du benzène, 281. — Préparation à partir du sulfate de cuivre par l'hydrogène sous pression, 281. — Hydrogénation à pression superatmosphérique, 285. — Hydrogénation à pression ordinaire, 285. — Préparation d'un catalyseur au cuivre avec des carbonate et hydroxyde basiques, 288. — Dosage de petites quantités, 797.
- Cuivre** (*Oxyde*). Réduction, 284.
- (*Paraeyclohexylphénoxyacétate*) (*Ammoniacal*). Prép., 194.
- Cuivre** (*Sels*). Obtention, 717.
- Cuivreux** (*Oxyde*). Action sur divers composés, 229.
- Cyanogène** (*Bromure*). Polymérisation, 743.
- Cyanurique** (*Bromure*). Prép., 743.
- Cyclanones**. Equilibre entre cyclanones stéréoisomères, 46.
- Cyclohexanediol-1-2** (**o*-Nitro-benzylidène*). Réactions photochimiques, 77, 82.
- Cyclohexanol-2** (*Triméthyl-1.1.2.*). Prép., 467.
- Cyclohexène**. Action des chlorures d'acide, 461.
- Cyclohexène-2** (*Triméthyl-1.1.2.*). Action du chlorure de propionyle, 466. — Prép., 467.
- Cyclohexylamine-3** (*Méthyl-1.*). Préparation, 59.
- Cyclopentanone**. Hydrogénation, 430.
- Cystéine**. Dégradation anaérobie par la désulfurase, 657.
- Cystine** (*Phosphotungstates*). Solubilité, 61.

D

- Décalines** (*β -Chloro-*) (*Organomagnésiens*). Action de l'oxygène, 660. — Isomères, 660.
- Décanol-1.2** (*Nitro-*). Préparation, 136. — Déshydratation, 136.
- Dialyse**. Solutions très diluées, 43.
- Diméthylglyoxime ferreuse**. Indicateur d'oxydo-réduction, 145.
- Diphénols**. Hydrogénation, 423.
- α,α -Dyphénilsuccinique** (*Ac.*). 367.
- Disaccharides**. Essais de synthèse, 90.
- Dosages colorimétriques**. 48.

E

- Eau oxygénée**. Rech., 495.
- Ebullition**. Températures d'ébullition des liquides purs, 685.
- Effet Raman**. Etude des réactions équilibrées, 359. — Cétones, 894.
- Electrodes**. Electrodes au calomel du type « saturé et transportable », 776.

Éléments rares. Recherche fine et micro-dosage, 121.

Enol. Effet de l'addition à une solution de nitrate mercurieux, 574.

Epoxydes. Préparation, 254.

Essence de Shin. Hydrogénation, 443.

Étain. Miscibilité dans les alliages liquides Pb-Zn-Sn, 113.

Ethanol (Benzylamino-). Nitration, 622.

— (Di-) (Benzylamino-). Nitration, 623. — Nitration, 623. — Nitration, 625.

— (Di-) (Nitro-3-benzyl-amino-) (Nitrate). Ester nitrique, 625.

— (Phényl-éthyl-amino-). Préparation, 623.

Ethanol-2 (Phényl-éthyl-amino-1-). Prép., 624.

Ethylamine (Diallyl-). Prép., 629.

Ethylbenzène. Décomposition thermique, 30.

Ethyléniques (Carbures). Action de l'anhydride sélénieux, 22.

Ethyle (Diéthylamino-11-undécanoate-). Hydrogénation, 438.

Ethyle (Laurale). Hydrogénation, 440.

— (Paracyclohexylphénoxy-acétale-). Prép., 195.

Exposés Théories de la calcination de Laurent-Beraut, 655.

F

Ferri cyanure. Dosage de petites quantités, 150.

Flammes. Sur un nouveau type de flammes dans les mélanges d'hexane et d'air, 47.

Fonction phénol. Dosage, 42.

Fraudes. Législation, 50.

G

Gaz de combat. Détection, 659.

Glucine. Solutions du sulfate de glucinium. Rech., 755.

Glucinium (Sulfate). Solubilité en présence de glucine, 955.

Glucose (o-nitrobenzylidène-di-). Réduction avec SNa_2 , 89.

— (o-nitrobenzylidène-di-). Réduction avec S_2O_4 , Na_2 , 89.

Glycol (Vinyl-phényl-). Séparation en deux constituants isomères, 740.

Glycolique (Méthyl-di-). Monoesters, 661.

Glycolique (Di-) (Acide). Monoesters, 66.

Glyoolique (Thio-) (Ac.). Désulfuration, 787.

Glycolique (di-) (Anhydride). Combinaisons avec les phénols, 662.

Glycose (o-Nitrobenzylidène-). Préparation, 87.

Graisses de coco. Hydrogénation, 441.

H

Hexadécène. Hydrogénation, 402.

Huiles de graissage. Un produit acide caractérisé dans les dépôts, 662.

Huile d'olive. Hydrogénation sous pression réduite, 180.

Huiles de poissons. Hydrogénation 445.

Huile de poissons d'Indochine. Hydrogénation, 448.

Huile de ricin. Hydrogénation, 441.

Huiles de sardines du Maroc. Hydrogénation, 452.

Hydrazine (Sulfate). Cryoscopie, 269.

Hydrasinium (Chlorure). Cryoscopie, 258.

Hydrasinium (Nitrate). Cryoscopie, 268.

Hydrazininm (Sulfate). Cryoscopie, 267.

Hydrocarbures. Action du chlorure de propianyle, 464.

Hydrogénation Liaisons éthyléniques, 305.

Hydrogénation catalytique. Application à quelques chaînes aliphatiques, 401.

Hydrogène. Migration d'atomes sous l'influence de nickel de Raney, 335.

Hydroquinone. Composés d'addition, 920.

Hydroquinone (Dibenzoate). Préparation, 112.

I

α -Indanone. Hydrogénation, 431.

Imines aromatiques. Condensation avec les aldéhydes grasses, 481.

Iridium (Pyridine trichloro-) (Oxalate). Rech., 750.

Isoeugénol. Hydrogénation, 403.

Isotopes naturels. Rech., 712. Classification, 970.

Isovalérique (Aldéhyde). Condensation avec la benzylidène-paratoluidine, 485.

L

- Laocol.** Fluorescence et constitution chimique, 638. — Modification des spectres de fluorescence, 643. — (*Diacétyl-*) Isolement, 645.
- La chimie des produits pharmaceutiques.** Bibliographie, 976.
- Lactique** (*Diméthylaminophényl-*) (Ac.). Oxydation, 599. — (*Phényl-anilino-*) (Ac.). Réduction, 601.
- β -Lactiques** (Ac.). Dédoublément alcalin, 569.
- Leucoindigo.** Estérification, 33.
- Leucoindigoides.** Esters sulfobenzoliques, 33.
- Lin.** Influence de la mercerisation sur les propriétés mécaniques, 365.
- Lipides.** Constituants des tumeurs de Flexner-Jobling chez le rat, 63. — Coefficients lipidiques des extraits de tumeurs de Flexner-Jobling du rat, 65.
- Lithium** (*Phosphidure-*). Décomposition, 548.
- Lithium ammonium.** Produits de réaction avec l'hydrogène arsenié, 549.
- L'oxydation biologique,** Bibliographie, 975.
- La sécurité dans les laboratoires et les fabriques de produits chimiques minéraux.** Bibliographie, 646.

M

- Maléique** (Ac.). Cryoscopie, 272.
- Malonique** (Ac.). (*Di- β - β' phénylhydrazide-*). Prép., spectre d'absorption, 773.
- Magnésiens.** Coloration anormale, 928.
- Manganèse.** Oxydation sous pressions élevées, 45.
- Manganèse** (Sulfate). Déshydratation en solution aqueuse, 33.
- Manuel de chimie minérale.** Bibliographie, 279.
- Marbre.** Etude dilatométrique de l'évolution thermique, 361.
- Mélanges liquides,** 914.
- p*-Menthane-one-3** (*Benzylidène-2-éthyl-8-*). Prép., 388. — (*Furfurylène-2-benzyl-8-*). Prép., 392.

- p*-Menthène.** Action du chlorure de propionyle, 466.
- Menthylamine.** Vitesse de condensation, 560.
- (*Hydroxy-2-méthoxy-3-benzylidène-1-*). Vitesse de condensation, 564.
- (*Hydroxy-4-méthoxy-3-benzylidène-1-*). Vitesse de condensation, 564.
- (*Méthoxy-2-benzylidène-1-*). Vitesse de condensation, 564.
- (*Méthoxy-4-benzylidène-1-*). 564.
- Mercure.** Microréaction et microdosage, 184.
- Mercure** (Chlorure). Divalent cryoscopie, 268.
- Mercurieux** (Nitrate). Réactif général de la forme énolique, 571.
- Métabolisme des bactéries.** Bibliographie, 647.
- Métaux.** Protection par voie galvanique, 33. — Sels de métaux divalents, 809.
- Métaux réfractaires.** Obtention chimique, 961.
- Méthane** (Nitro-). Condensation avec l'œnanthol, 135.
- Méthode de Duclaux.** Perfectionnement, 67.
- Méthyle** (*Paracyclohexylphénoxyacétate-*). Prép., 194.
- Méthylène** (Tri-) (Oxyde). Préparation, 254.
- Mises au point sur la biologie des enzymes.** Bibliographie, 279.
- Molybdène.** Dosage de petites quantités, 22.
- Moréacol.** Fluorescence et constitution chimique, 638. — Modification des spectres de fluorescence, 643.

N

- Naphtalène.** Hydrogénation, 410. — (*Déca-hydro-*). Dérivés, 61.
- Naphtols α -et- β .** Hydrogénation, 428.
- 6-Naphtylméthylcétone.** Hydrogénation, 417.
- β -Naphtyléthylcétone.** Hydrogénation, 418.
- Neutralisation.** Etude thermochimique, 35.
- Nickel.** Prép. propr., forme hexagonale, 362.
- Nickel** (Hydroxyde). Action de l'acide isobutyrique, 25. — Action de l'acide butyrique, 25. — Action de l'acide propionique, 25.
- Nickel** (Propionate). Combinaison d'addition, 25.

Nickel de Raney. Préparation, 296.
— Composition chimique, 300. —
Activité et théories de la catalyse,
301. — Addition d'hydrogène aux
liaisons multiples, 306. — Réac-
tions dans lesquelles il agit en tant
que métal, 340. — Influence des
substitutions et chaînes latérales
sur l'aptitude à l'hydrogénation
du noyau benzénique en pré-
sence du nickel de Raney, 370.
— Agent de désulfuration, 781.
Nicotine. Spectre d'absorption dans
l'U. V., 28.
Nitrobenzène. Hydrogénation, 433.
Notices nécrologiques. Leroide (J.),
654. — Halphen (G.), 654. —
François (Maurice), 653. — Cornec
(E.), 651. — Desgrez, 351.

O

Octanol-2 (Nitro-1). Déshydrata-
tion, 135.
Octylène (Nitro). Hydrogénation,
135.
Oenanthol. Condensation avec le
nitrométhane, 135.
Oenanthol. Hydrogénation, 404.
— (*Oenanthylidène-*) (*Pentényl-2-*
nonène-2-al-). Hydrogénation, 405.
Opalescence critique, 914.
Orge. Composition azotée : Influence
de la finesse de mouture sur
l'extraction saline, 38.
Oxime. Hydrogénation, 463.
Oxydo-réduction. Indicateurs, 144.
Ozone. Rech., 495.

Papavéracés. Alcaloides, 70.
Pentène-4 (Amino-1). Cyclisation,
627.
Peroxydes. Classification, 516. —
Persels. Classification, 516.
Phénanthrène (Alcoylamino-éthoxy-)
Prép., 616.
— (*Diéthylaminoéthoxy-*). Prép.,
615. — Prép., 616.
— (*3,4-diméthoxy-*). Formation, 76.
— (*3,4-Diméthoxy-1-carbonique-*)
(Ac.), 76.
— (*3,4-Diméthoxy-1-vinyl-*), 76.
Phénanthrol. Prép., 616.
Phénols. Dosage par l'anhydride
benzoïque, 105. — Hydrogéné-
ation, 421.
Phénoliques (Ethers oxydes). Chlo-
roalcoylation, 196.

Phényle (o-Acetyl-) (Disélénure).
Prép., 620.
— (*p-Acetyl-*) (Sélénure). Prép.,
618.
— (*o-Acetyl-amino-*) (Sélénure).
Prép., 619.
— (*p-Amino-*) (Sélénure). Prép.,
618.
— (*o-Amino-*) (Sélénure). Prép.,
619.
— (*o-Amino-*) (Disélénure). Prép.,
620.
— (*p-Amino-*) (Disélénure). Prép.,
620.
Phényle (Benzoate). Préparation
111.
— (*Diméthyl-2,5-*) (Benzoate). (*p-*
xylnol-). Préparation, 112.
— (*Isopropyl-2-*) (*Benzoate de mé-*
thyle-5-) (*Thymol-*). Préparation,
112.
— (*o-Nitro-*) (Sélénure). Prép., 619.
— (*p-Nitro-*) (Sélénure). Prép., 618.
— (*Propyl-iso-5-*) (*Benzoate de*
méthyle-). (Carnavacrol), 112.
Phényl-anilino-lactique (Ester). Prép.,
597.
Phényl-benzylamino-lactique (Ac.).
Prép., 597.
Phénylglycidique (Benzylamide-).
Prép., 597.
Phénylglycidique (Esters). Action de
l'ammoniac et des amines, 593.
Phényl-pipéridoni-lactique. (Amide
pipéridinique). Prép., 597.
Phosphidures alcalins. Décomposi-
tion, 545.
Photocolorimétrie. Notions, 658.
Pigments respiratoires. Solubilité en
présence de sulfate d'ammonium,
355.
Piles. Etalon Weston « transporta-
ble », 774.
Pipéridine (Endométhylène-1,4-dimé-
thyl-2,5-). Prép., 631.
Plomb. Cas des alliages liquides
Pb-Zn-Sn, 113.
Plomb (Chlorure). (Bivalent). Cryos-
copie, 270.
Plomb (Ethanoate). Action de la
soude caustique, 395.
Plomb (Hydroxyéthanoate). Rech.,
393.
Plomb (Oxydes). Recherches, 35.
Potassium (Phosphidure). Décom-
position, 545.
Potentiels d'oxydo-réduction. Rech.,
498.
Propane (Chloroïde). Action sur la
m-toluidine, 605.
— (*Phénylamino-2-amino-3-*). Prép.,
603.
Propène-1-ol-3 (Dichloro-1,1-mé-
thyl-2-). Hydrolyse, 590.

- Propionique-3 (Iso-) (Méthyl-1-cyclohexane-)** (Ac.). Alcool correspondant, 60. — Aldéhyde correspondant, 60.
- **(3-Méthyl-1-cyclohexène-Δ₁-)** (Ac.) Préparation, 59.
- **(Méthyl-1-cyclohexène-)** (Δ₁-8) (Ac.). Préparation, 59.
- **(Phényl-1-amino-1-hydroxy-2-)** (Amide). Prép., 596.
- **(Phényl-1-anilino-1-)** (Ac.). Prép., 602.
- Propionyle** (Chlorure). Hydrogénation, 463.
- Protéines**. Solubilité des mélanges, 354.
- Pulégone**. Condensation avec la benzophénone, 392. — Action de l'acide hypochloreux, 659.
- Pulégone (Benzylidène-)**. Action des composés organomagnésiens mixtes, 382.
- Pulégone (Furfurylidène-)**. Action des composés organomagnésiens mixtes, 382.
- Pyramidon**. Complexes métalliques, 797. — Complexes métalliques, 809. — Complexe nitrate de nickel-pyramidon, 822. — Complexe nitrate de zinc-pyramidon, 823. — Complexe nitrate de cuivre-pyramidon, 823.
- Pyridine**. Hydrogénation, 435. — Action du nitrate mercurique, 577. — Action du nitrate mercurieux, 577.
- Pyrite**. Chaleur de combustion, 365.
- Pyrocatéchine** (Dibenzoate). Préparation, 112. — Composés d'addition, 920.
- Pyrrolidine** (*Allyl-3-méthyl-5-*). Prép., 630.
- (*Méthyl-2-*). Prép., 628.
- (*Phényl-1-méthyl-2-allyl-3-*). Prép., 630.
- (*Propyl-3-*). Prép., 631.

Q

Quinoléine. Hydrogénation, 436.

R

- Radioactivité et transmutation des atomes**. Bibliographie, 975.
- Réaction de Cannizzaro**, 558.
- Réactions entre solides**, 720.
- Réductions condensatrices**, 360.

- Résorcine**. Composés d'addition, 920.
- Résorcine** (Dibenzoate). Préparation, 112.
- Riz**. Recherche et dosage de la farine de riz dans la farine de blé noir, 375.
- Rosmeria Refracta D. C.** Alcaloïdes, 70.
- Rosmérine**. Constitution, 70. — Hydrolyse du groupement dioxyméthylénique, 73.
- (*Nor-*) (*o,o-Diméthyl-*). Préparation, 74.
- (*Iodo-*) (*Méthylale-*). Action de la potasse alcoolique, 75.

S

- Sagarita parasiticor**. Isolement et composition du pigment, 608.
- Sang**. Répartition du chlore entre le plasma et les globules rouges après addition de CNa « in vitro », 62.
- Schistes**. Pyrogénéation des schistes bitumeux, 761.
- Sélénieux** (Anhydride). Action sur les carbures éthyléniques, 22.
- Séleninm**. Dérivés organiques, 617.
- Semicarbaside (Thio-) (Alcoyl-2-)**. Rech., 791.
- (*Méthyl-2-*). Rech., 794.
- Semicarbazone**. Action des chlorures d'acide, 462.
- Sérine (Iso-) (Phényl-)**. Prép., 596.
- Sodium** (*Hydrosulfite-*). Désulfuration.
- Sodium** (Hyposulfite). Désulfuration, 783.
- Sodium** (Monosulfure). Désulfuration, 782.
- (*Paracyclohexylphénoxy-acétate-*). Prép., 192.
- Sodium** (Phosphidure). Décomposition, 547.
- Sodinm** (Sulfite). Désulfuration, 782.
- Sodium** (Tétrathionate). Désulfuration, 783.
- Sols**. Etude, 377.
- Sophorose**. Etude, 565.
- Soufre**. Réaction avec l'argent, 706.
- Soufre** (Chlorures). Hydrolyse alcaline, 276.
- Spectres**. Phénylhydrasones et semicarbazones, 527.
- Spectre d'absorption U. V.** Nicotine, 28, 187. — Phénylhydrazines, 766. — Cétones, 894.

Spectres Raman. Cyanures complexes Fe, 22. — Cyanures complexes Co, 22. — Cyanures complexes Rh, 22. — Cyanures complexes Ni, 22. — Cyanures complexes Pd, 22. — Cyanures complexes Ir, 22. — Cyanures complexes Pt, 22. — Dans la série pyridinique, 36. — Acroléines substituées, 37. — Poudres cristallines, 57. — Nitrates en solution dans l'acétone, 366. — Du cycle triméthylénique, 469.

Speetrographie. Examen de résidus secs d'eaux minérales, 27.

Succinique (Ac.). (*Di-β.β'-phénylhydrazide*). Prép., spectre d'absorption, 773.

Sulfamide. Hydrolyse, 628.

Synthèse. Essai de synthèse asymétrique partielle, 165.

Synthèse diéniques. Dans la série furanique, 368.

Styrolène (*β-Chloro-méthoxy*). Préparation.

— (*Para-méthoxy*). Synthèse, 199.

Systèmes binaires. Séparés en deux couches liquides, 240.

Système eau-alcool éthylique-toluène, 246.

Système eau-alcool-éthylique-m-Xylène, 248.

Système eau-aniline, 241.

Système eau-o-toluidine, 243.

Systèmes ternaires, 240.

T

Tableaux d'analyse chimique qualitative. Bibliographie, 648.

Talatisamine. Préparation, 98.

Talatisamine (Chlorhydrate). Préparation, 104.

Talatisidine. Préparation, 98.

Talatisidine (Iso). Préparation, 105.

Talatisine. Préparation, 98.

— (*Triacétyl*). Préparation, 102.

— (*Triacétyl-perchlorate*). Préparation, 102.

— (*Triacétyl-idométhylate*). Préparation, 102.

Talatisine (Trichlorure). Préparation, 103.

Tartrique (Ac.), 272.

Tellurites. Classification, 681.

Température critique. Liquides purs, 635.

Terre. Etude, 379.

Thermodynamique. Constitution moléculaire d'après le volume moléculaire, 709.

Thianthrène-2.6 (*Bis-méthylmercaptoplo*). Prép., 632.

Thiocyanates. Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl, 27.

Thiophène. Désulfuration, 788.

Thymol. Hydrogénation, 426.

Titane. Dosage au moyen de l'eau oxygénée, 33.

Toluène. Décomposition thermique, 30. — Hydrogénation, 409. —

Obtention exempt de thiophène et de méthylthiophène, 780.

— (*Bromo-5-méthoxy-2*). Action du magnésium, 55.

m-Toluidine. Action du chloroiodopropane, 605.

Traité de chimie organique. Bibliographie, 973.

Tredécylène (Nitro). Hydrogénation, 137.

Tréhalose (*Octa-acétyl*). Désacétylation, 94.

— (*Octa-acétyl*). Synthèse, 94.

Trigonelline. Préparation, 31.

V

Vanadique (Anhydride). Dosage au moyen du chlorhydrate de benzdine, 66.

Verres. Absorption, 49. — Recherches sur la tremps des composés vitreux, 673.

Vins. Coefficient tampon, 58. — Coefficient tampon, 231. —

Spectres de fluorescence, 234.

Vinylanisols. Synthèse, 205.

Vinyle (Acétate). Polymérisation comparée avec les esters méthacrylique, 657.

Viscosité. Liquide pur, 690.

Vitamine A. Oxydation, 40.

X

Xylènes (*Ortho, méta et para*). Hydrogénation, 410.

Xylénols. Hydrogénation, 425.

Xylénol-1.2.4. Hydrogénation, 426.

Xylénol-1.4.2. Hydrogénation, 426.

Xylose-Benzylidène (*o-Nitro*) (*1.2-Nitro-benzoyl-3*), 82.

Z

Zinc. Miscibilité dans les alliages liquides, 113. — Attaque des canalisations, 374. — Dosage de petites quantités, 797.